

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 C08L 23/04, 23/08, 23/16, C08J 5/18 // C08F 4/642, 210/16	A1	(11) 国際公開番号 WO97/10296 (43) 国際公開日 1997年3月20日(20.03.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02609 (22) 国際出願日 1996年9月12日(12.09.96) (30) 優先権データ 特願平7/235824 1995年9月13日(13.09.95) JP 特願平7/236771 1995年9月14日(14.09.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 田中泰夫(TANAKA, Yasuo)(JP/JP) 加々美守(KAGAMI, Mamoru)(JP/JP) 杉 正浩(SUGI, Masahiro)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内 Chiba, (JP)		(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro) 〒141 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF (54)発明の名称 樹脂組成物およびその用途 (57) Abstract A composition comprising 100 parts by weight of a polyethylene resin (A) and 2 to 5000 parts by weight of a linear ethylene- α -olefin random copolymer (B) comprising ethylene and a C_3 - C_{20} α -olefin, wherein the polyethylene resin (A) has: (a) an MFR (ASTM D 1238, 190 °C, load of 2.16 kg) of 0.1 to 200 g/10 min and (b) a density of 0.901 to 0.970 g/cm ³ and the copolymer (B) has: (a) a density of 0.870 to 0.900 g/cm ³ , (b) an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 0.3 to 3.0 dl/g as determined at 135 °C in decalin, (c) a glass transition temperature (T _g) of -50°C or below, (d) a crystallinity of less than 40 % as determined by X-ray diffractometry, (e) a molecular weight distribution (M _w /M _n) of 3.0 or below as determined by GPC, (f) a B value of 1.0 to 1.4 as determined by ¹³ C-NMR spectroscopy according to a specific equation and (g) a $g \eta^*$ value exceeding 0.95, the $g \eta^*$ value being a $[\eta]/[\eta]_{\text{hmk}}$ ratio wherein $[\eta]$ is the above intrinsic viscosity (b) and $[\eta]_{\text{hmk}}$ is the intrinsic viscosity of a linear ethylene-propylene copolymer having the same weight-average molecular weight as that of the copolymer (B) (as determined by the light scattering method) and an ethylene content of 70 mole %. This resin composition can give a molded article excellent in flexibility and tensile characteristics.		

(57) 要約

本発明の樹脂組成物は、

ポリエチレン樹脂(A)100重量部と、エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとからなる直鎖状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)2～5000重量部とからなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A)が、(a) MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16kg荷重) が0.1～200g/10分であり、(b) 密度が0.901～0.970g/cm³であり、該共重合体(B)が、(a) 密度が0.870～0.900g/cm³であり、(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～3.0dl/gであり、(c) ガラス転移温度(T_g)が-50℃以下であり、(d) X線回折法により測定した結晶化度が40%未満であり、(e) GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であり、(f) ¹³C-NMRスペクトルおよび特定の式で求めたB値が、1.0～1.4であり、(g) 上記(b)の極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{blank}$ との比 $[g\eta] (= [\eta] / [\eta]_{blank})$ が0.95を超える値である。

上記樹脂組成物は、柔軟性および引張特性に優れた成形体を提供することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア共和国
BB	バルバドス	GA	ガボン	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CM	カメルーン	KR	大韓民国	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LK	スリランカ				
DK	デンマーク						

明細書

樹脂組成物およびその用途

発明の技術分野

本発明は、柔軟性および引張特性に優れた成形体を形成し得るようなポリエチレン樹脂系の樹脂組成物に関する。

本発明は、特に柔軟性および強度特性に優れた成形体を提供することができ、しかも成形性に優れるようなポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物に関する。

また本発明は、主として包装フィルム用途に好適であり、従来公知のポリエチレン樹脂組成物と比較して、フィルム成形性に優れ、フィルムを高速成形することができ、機械強度特性、特に引張特性および引裂強度特性、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れるとともに滑性、抗ブロッキング性などを有していて自動充填包装時における高速充填適性に優れたフィルムを提供することができるとようなポリエチレン樹脂組成物に関する。

発明の技術的背景

ポリエチレン樹脂には、高圧法低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、エチレン・ α -オレフィン共重合体からなる線状低密度ポリエチレン樹脂等種々のものが挙げられる。

このうちで低密度ポリエチレン樹脂は、柔軟性、耐熱性、機械強度特性に優れることから、射出成形用ガasket、各種パッキン、チューブ、シート材等に広く利用されている。

現状の低密度ポリエチレン樹脂では耐熱性は良好なものの、柔軟性が十分でないため、柔軟性の改良が求められており、さらには機械強度特性、たとえば引張り特性の改良も求められている。

たとえば低密度ポリエチレン樹脂に、柔軟性付与のために各種のエラストマー（たとえばエチレン・プロピレン共重合体ゴムあるいはエチレン・1ブテン共重合体ゴム）をブレンドさせる方法が提案されている。

しかしながら、低密度ポリエチレン樹脂に従来のエチレン系エラストマーをブレンドしていくと、柔軟性が改善され、引張り特性（破断点応力、破断点伸び）も向上するものの、引張り特性の改良効果は未だ充分でない。

したがって、柔軟性および引張り特性等の機械強度特性に優れた成形体を提供することができ、しかも各種成形に良好な高流動性を示すポリエチレン樹脂組成物の出現が従来より望まれている。

また、上記ポリエチレン樹脂のうちで、例えば高圧法低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、エチレン・ α オレフィン共重合体からなる線状低密度ポリエチレン樹脂などは、フィルム状に成形されて、従来、物品の包装用など種々の分野において広く使用されている。

これらのポリエチレン系フィルムの中で、エチレン・ α オレフィン共重合体からなる線状低密度ポリエチレンフィルムは、フィルム原料の線状低密度ポリエチレンが従来の高圧法低密度ポリエチレンに比べて製造時のエネルギーコストが低い上に、夾雑物シール性（heat sealability through contaminants）、ホットタック性に優

れるとともに、引裂強度、衝撃強度など機械的性質にも優れることから、各種包装材用シーラントとして使用されている。

これらの包装用途においては、自動充填包装時における高速充填適性などが要求されるが、上記線状低密度エチレン・ α オレフィン共重合体単独からなるフィルムは、その取扱い性や高速充填適性が必ずしも十分に満足できない。

したがって、より優れた低温ヒートシール性、シールの安定性、滑性（スリップ性）、抗ブロッキング性等を有するフィルムを提供することができる改良樹脂の出現が望まれている。

また、上記線状低密度エチレン・ α オレフィン共重合体は、高圧法ポリエチレンと比較して分子量の割には熔融張力が小さく、たとえばインフレーション法でフィルムを高速で成形しようとした場合、バブルの揺れ、あるいはちぎれが発生しやすい等の問題がある。また、線状低密度エチレン・ α オレフィン共重合体は、分子鎖の分岐が少ないため、高剪断域において流動性が悪化するという問題がある。

したがって、上記のような問題を解消するため、これまでに種々の組成物やフィルムが提案されている。たとえばエチレン・ α オレフィン共重合体に密度 0.905 g/cm^3 以下の低結晶性エチレン共重合体を配合した組成物（特開昭57-34145号公報）、さらにはエチレン・ α オレフィン共重合体にエチレン・酢酸ビニル共重合体を配合した組成物（特開昭59-109543号公報）などが提案されている。

しかしながら、これらの組成物あるいはこれらの組成物からなる

フィルムは、上記問題を解消するに至っておらず、溶融張力、高剪断時の流動性、低温ヒートシール性、あるいは引張特性、引裂強度等の機械強度特性、透明性、耐ブロッキング性等の点でさらなる改良の余地がある。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、柔軟性および引張り特性等の機械強度特性に優れた成形体を付与することができる樹脂組成物を提供することを目的としている。

本発明は、特に柔軟性および引張り特性等の機械強度特性に優れた成形体を付与することができ、しかも成形性に優れたポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物を提供することを目的としている。

また本発明は、熱安定性および高速成形性に優れ、しかも、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れるとともに、滑性、抗ブロッキング性等を有していて取扱い性、および自動充填包装時における高速充填適性に優れたフィルムを供給することができるポリエチレン樹脂組成物を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る樹脂組成物は、

ポリエチレン樹脂(A) 100重量部と

エチレンと炭素原子数6～20の α -オレフィンとからなる直鎖状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B) 2～5000重量部（換言すれば、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B) 100重量部に対してポリエチレン樹脂(A)を2～4900重量部）

と、

からなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A)が、

(a) MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16 kg 荷重) が 0.1 ~

200 g / 10 分であり、

(b) 密度が 0.901 ~ 0.970 g / cm³ であり、

エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)が、

(a) 密度が 0.870 ~ 0.900 g / cm³ であり、

(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.3 ~

3.0 dl / g であり、

(c) ガラス転移温度 (T_g) が -50℃以下であり、

(d) X線回折法により測定した結晶化度が 40%未満であり、

(e) GPC より求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 3.0 以下であり、

(f) ¹³C-NMR スペクトルおよび下記の式から算出して求めた B 値が、1.0 ~ 1.4 であり、

(g) 上記(b)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量 (光散乱法による) であるエチレン含量が 70 モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[g\eta] (= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}})$ が 0.95 を超える値であることを特徴としている。

$$B = P_{\text{OE}} / (2 P_{\text{O}} \cdot P_{\text{E}})$$

[式中、P_E および P_O は、それぞれエチレン・ α オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α

オレフィン成分のモル分率であり、

P_{OE} は、全ダイアド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α オレフィン交互連鎖数の割合である。】。

本発明に係る軟質樹脂組成物は、

ポリエチレン樹脂(A- α)100重量部と

エチレンと炭素原子数6～20の α オレフィンとからなる直鎖状のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B- α)50～5000重量部(換言すれば、該エチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B- α)100重量部に対してポリエチレン樹脂(A- α)2～200重量部)と、

からなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A- α)が、

(a) MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16kg荷重)が1～150g/10分であり、

(b) 密度が0.901～0.970g/cm³であり、

エチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B- α)が、

(a) 密度が0.870～0.900g/cm³であり、

(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～3.0dl/gであり、

(c) ガラス転移温度(T_g)が-50℃以下であり、

(d) X線回折法により測定した結晶化度が40%未満であり、

(e) GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であり、

(f) ¹³C-NMRスペクトルおよび上記の式から算出して求めたB

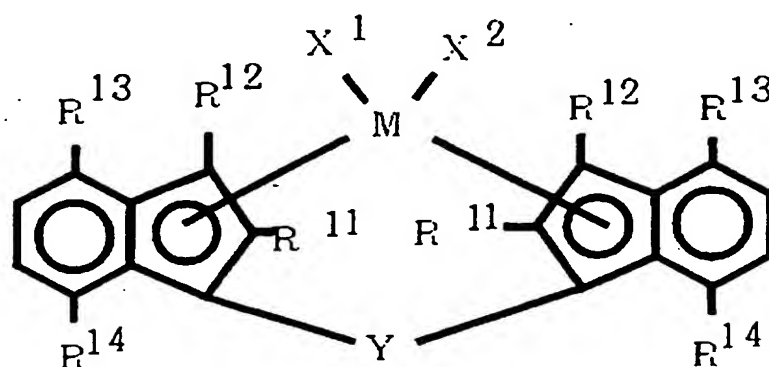
値が、1.0～1.4であり、
 (g) 上記(b)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子重(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[\eta/\eta^*]$ ($= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}}$)が0.95を超える値であることを特徴としている。

本発明に係るポリエチレン樹脂組成物は、
 ポリエチレン樹脂(A-β)100重量部と
 エチレンと炭素原子数6～20のα-オレフィンとからなるエチレン・α-オレフィンランダム共重合体(B-β)2～66重量部(換言すれば、ポリエチレン樹脂(A-β)とエチレン・α-オレフィンランダム共重合体(B-β)との合計100重量部中に、ポリエチレン樹脂(A-β)60～98重量部と、残部量のエチレン・α-オレフィンランダム共重合体(B-β))と
 からなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A-β)が、
 (a) エチレンと炭素原子数3～20のα-オレフィンとからなる線状エチレン・α-オレフィン共重合体であり、
 (b) 密度が0.901～0.940 g/cm³であり、
 (c) 190℃、2.16 kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が、0.1～200 g/10分であり、
 エチレン・α-オレフィンランダム共重合体(B-β)が、
 (a) 密度が0.870～0.900 g/cm³であり、
 (b) 190℃、2.16 kg荷重におけるメルトフローレート

- (MFR) が、 $0.1 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であり、
- (c) 135°C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.3 \sim 3.0 \text{ dl} / \text{g}$ であり、
- (d) ガラス転移温度 (T_g) が -50°C 以下であり、
- (e) X線回折法により測定した結晶化度が 40% 未満であり、
- (f) GPCより求めた分子量分布 (M_w / M_n) が 3.0 以下であり、
- (g) ^{13}C -NMRスペクトルおよび上記の式から算出して求めた B 値が、
- $1.0 \sim 1.4$ であり、
- (h) 上記(c)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が 70% の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[g\eta] (= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}})$ が 0.95 を超える値であることを特徴としている。

前記エチレン・ α オレフィンランダム共重合体は、何れの場合も、下記式 [III] または [IV] で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数 $6 \sim 20$ の α オレフィンとをランダム共重合させたエチレン・ α オレフィンランダム共重合体であることが好ましい。



..... [III]

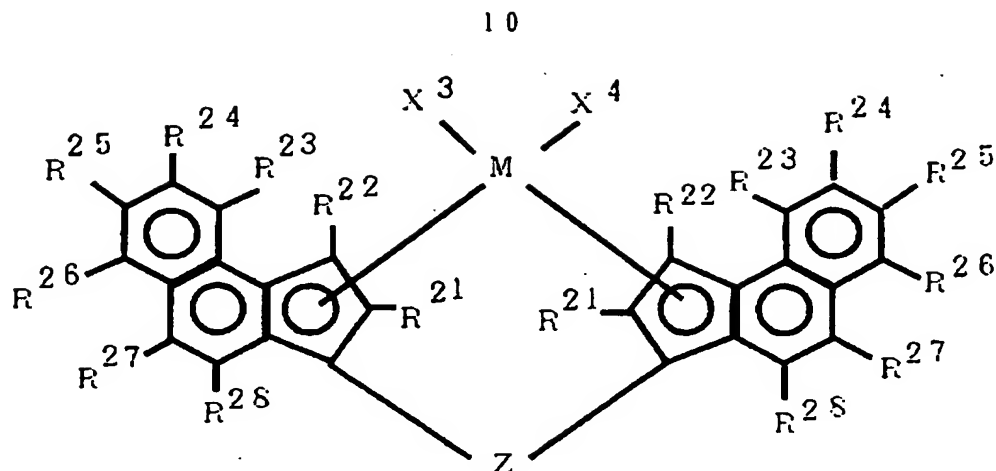
〔式〔III〕中、Mは、周期律表第ⅣB族の遷移金属であり、

R¹¹およびR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、

R¹³およびR¹⁴は、それぞれ炭素原子数1～20のアルキル基であり、

X¹およびX²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁷-、-P(R⁷)-、-P(O)(R⁷)-、-BR⁷-または-AIR⁷-である。（ただし、R⁷は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。）〕



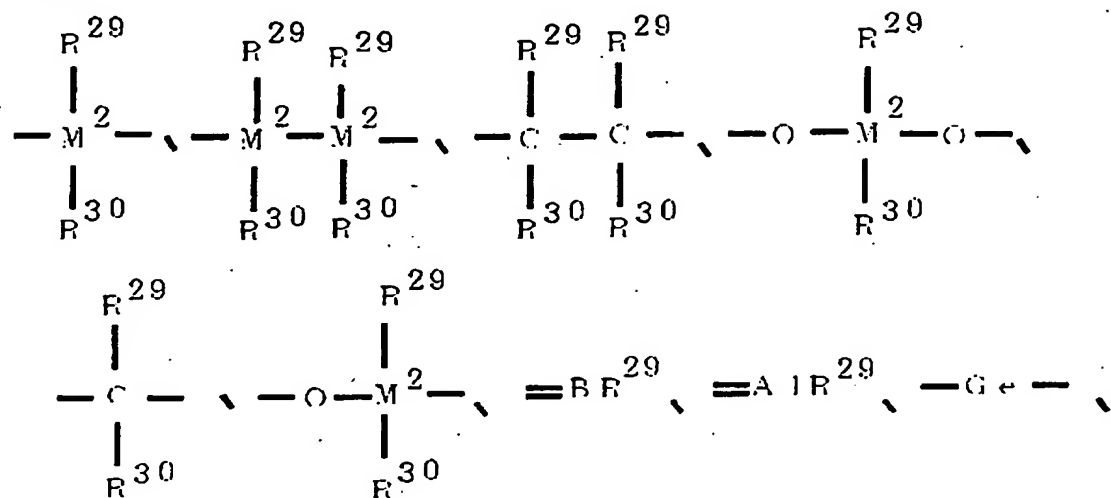
. . . . [IV]

〔式〔IV〕中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属であり、

R^{21} は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基または $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-SiR_3$ または $-PR_2$ 基（Rは、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基）であり、

$R^{22} \sim R^{28}$ は、上記の R^{21} と同様であるか、あるいは隣接する $R^{22} \sim R^{28}$ がそれらの結合する原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成していてもよく、 X^3 および X^4 は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、OH基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基であり、

Zは、



$-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{N R}^{29}$ 、 $=\text{CO}$ 、
 $=\text{P R}^{29}$ または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{29}$ である。(ただし、 R^{29} および
 R^{30} は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン
 原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 1～10 のフ
 ルオロアルキル基、炭素原子数 6～10 のアリール基、炭素原子数
 6～10 のフルオロアリール基、炭素原子数 1～10 のアルコキシ
 基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、炭素原子数 7～40 のア
 リールアルキル基、炭素原子数 8～40 のアリールアルケニル基ま
 たは炭素原子数 7～40 のアルキルアリール基であるか、または R^{29}
 と R^{30} とは、それぞれそれらの結合する原子とともに環を形成し
 てもよく、 M^{2} は、珪素、ゲルマニウムまたはスズの原子である。)

また本発明に係るフィルムは、上記の樹脂組成物、特に上記ポリ
 エチレン樹脂組成物からなることが好ましい。

本発明においては、上記フィルムは、インフレーション法で成形
 されたものであることが好ましい。

本発明に係る樹脂組成物によれば、柔軟性および引張特性に優れた成形体を形成できる。

特に本発明に係る軟質樹脂組成物によれば、柔軟性および強度特性に優れた成形体を提供することができ、しかも成形性に優れる。

また特に、本発明に係るポリエチレン樹脂組成物は、フィルム用途に、主として包装フィルム用途に好適であり、従来公知のポリエチレン樹脂組成物と比較して、フィルム成形性に優れ、フィルムを高速成形することができ、機械強度特性、特に引張特性および引裂強度特性、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れるとともに滑性、抗ブロッキング性などを有していて自動充填包装時における高速充填適性に優れたフィルムを提供することができる。

発明の具体的説明

以下、本発明に係る樹脂組成物およびその用途について具体的に説明する。

[樹脂組成物（軟質樹脂組成物）]

本発明に係る樹脂組成物（軟質樹脂組成物、ポリエチレン樹脂組成物を含む。以下同じ。）は、ポリエチレン樹脂(A)と、直鎖状のエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)とを特定の割合で含有してなる。

以下、まず始めに軟質樹脂組成物を中心に述べ、次いでポリエチレン樹脂組成物について述べる。

ポリエチレン樹脂(A)

本発明で用いられるポリエチレン樹脂(A)は、エチレンの単独重合体であってもよく、エチレンと α -オレフィン、好ましくはエチレン

と炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとのランダム共重合体であってもよく、また直鎖状、分岐状の何れであってもよい。

上記の炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、およびこれらの組合わせが挙げられる。

本発明で用いられるポリエチレン樹脂(A)は、MFR (メルトフローレート; ASTM D 1238, 190°C、2.16 kg 荷重) が 0.1 ~ 200 g / 10 分である。特に、このポリエチレン樹脂(A)の MFR が 1 ~ 150 g / 10 分、好ましくは 1.5 ~ 100 g / 10 分、さらに好ましくは 1.5 ~ 50 g / 10 分であると、柔軟性および強度特性に優れた成形体を提供することができ、しかも成形性に優れた軟質樹脂組成物となる。

このポリエチレン樹脂(A)は、密度が好ましくは 0.901 ~ 0.970 g / cm³、さらに好ましくは 0.905 ~ 0.940 g / cm³ である。

なお密度は、190°Cにおける 2.16 kg 荷重でのメルトフロ

ーレート (MFR) 測定時に得られるストランドを 120℃で 1 時間熱処理し、1 時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定する。

このようなポリエチレン樹脂(A)は、従来より公知の方法にて製造することができ、

上記のようなポリエチレン樹脂(A)は、例えばエチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとを遷移金属触媒の存在下に共重合することにより得ることができる。

例えば、線状のエチレン・ α -オレフィン共重合体の密度は、 α -オレフィンの種類および共重合量によって制御され、またメルトフローレートは、連鎖移動剤の種類およびその使用量によって制御される。

触媒や重合法については特に制約はなく、触媒としては、例えばチーグラ-ナッタ型触媒、フィリップス型触媒、メタロセン系触媒等が使用され、チーグラ-ナッタ型触媒としては、周期律表第 IV 族遷移金属化合物の Ti 系、Zr 系、あるいは周期律表第 V 族遷移金属化合物の V 系等と、有機アルミニウム化合物等とからなるオレフィン重合用触媒が挙げられ、また重合法としては、例えばスラリー重合法、気相重合法、溶液重合法等が採用される。

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、エチレンと炭素原子数 6 ~ 20 の α -オレフィンとからなる直鎖状エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体である。

上記の炭素原子数 6 ~ 20 の α -オレフィンとしては、具体的に

は、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン、およびこれらの組合わせが挙げられる。

また、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)は、その特性を損なわない範囲で、ジエン化合物から誘導される成分単位などの α -オレフィンから誘導される成分単位以外の成分単位を含んでいてもよい。

たとえば、ジエン化合物から誘導される成分単位としては、

1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン化合物から誘導される成分単位；

シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン等の環状非共役ジエン化合物から誘導される成分単位；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナ

ジエン等のジエン化合物から誘導される成分単位などを挙げることができる。

上記のような成分単位が誘導されるジエン化合物は、単独あるいは組合わせて用いることができる。このようなジエン成分の含有量は、通常10モル%以下、好ましくは0～5%である。

また、本発明で用いられるエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)は、密度が0.870～0.900 g/cm³である。

このエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.3～3.0 dl/g、好ましくは0.5～2.0 dl/gである。極限粘度が上記のような範囲にあるエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)は、ポリエチレン樹脂(A)とのブレンド性が良好である。しかも、このエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)を用いると、高流動性で成形性に優れた樹脂組成物（軟質樹脂組成物、ポリエチレン樹脂組成物を含む。以下同様。）を得ることができる。

さらに、このエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)は、DSC（示差走査熱量計）で求めたガラス転移点（T_g）が-50℃以下である。

さらにまた、このエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)は、X線回折法により測定された結晶化度が40%未満、好ましくは30%以下である。結晶化度が40%未満のエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)を用いると、柔軟性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

また、このエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)は、G

PCより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が3.0以下で、 ^{13}C -NMR法により求めた、共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータ (B値) が1.0~1.4であることが好ましい。

このようなエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体におけるB値は、共重合連鎖中における各モノマーから誘導される構成単位の組成分布状態を表わす指標であり、下式により算出することができる。

$$B = P_{OE} / (2 P_O \cdot P_E)$$

[式中、 P_E および P_O は、それぞれエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α -オレフィン成分のモル分率であり、

P_{OE} は、全ダイアド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α -オレフィン交互連鎖数の割合である。)

このような P_E 、 P_O および P_{OE} 値は、具体的には、下記のようにして求められる。

10 mm ϕ の試験管中で約200 mgのエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を1 mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させて試料を調製し、この試料の ^{13}C -NMRスペクトルを下記の測定条件下に測定する。

[測定条件]

測定温度 : 120℃

測定周波数 : 20.05 MHz

スペクトル幅 : 1500 Hz

フィルタ幅 : 1500 Hz

パルス繰り返し時間 : 4.2 sec

パルス幅 : 7 μ sec

積算回数 : 2000 ~ 5000 回

P_E 、 P_O および P_{OE} 値は、上記のようにして測定される ^{13}C -NMR スペクトルから、G. J. Ray (Macromolecules, 10, 773(1977))、J. C. Randall (Macro-molecules, 15, 353(1982))、K. Kimura (Polymer, 25, 4418(1984)) らの報告に基づいて求めることができる。

なお、上記式より求められる B 値は、エチレン・ α オレフィン共重合体が両モノマーが交互に分布している場合には 2 となり、両モノマーが完全に分離して重合している完全ブロック共重合体の場合には 0 となる。

B 値が上記範囲にあるエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)を用いると、耐熱性に優れた成形体を提供し得る樹脂組成物を得ることができる。

上記のような直鎖状のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体の極限粘度 $[\eta]$ から求められる $g\eta^*$ 値は、0.95 を超えている。

この $g\eta^*$ 値は、次式により定義される。

$$g\eta^* = [\eta] / [\eta]_{\text{blank}}$$

(ここで、 $[\eta]$ は、上記のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)を、135℃デカリン中で測定した極限粘度であり、

$[\eta]_{\text{blank}}$ は、その極限粘度 $[\eta]$ のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体と同一重量平均分子量(光散乱法による)を有し、かつエチレン含量が70モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合

体の極限粘度である。)

上記のような特性を有する直鎖状のエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体からは、機械強度特性に優れ、しかも耐熱性に優れた成形体を提供することができる樹脂組成物を得ることができる。

[エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)の調製]

上記のような特性を有する直鎖状のエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)は、特定のメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数6～20の α ・オレフィンとをランダム共重合させることによって調製することができる。

ここで用いられるメタロセン系触媒は、メタロセン化合物[A]を含有すること以外は特に限定されず、たとえばメタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]および/またはメタロセン化合物[A]と反応してイオン対を形成する化合物[C]とから形成されてもよい。また、メタロセン化合物[A]と、有機アルミニウムオキシ化合物[B]および/またはイオン対を形成する化合物[C]とともに有機アルミニウム化合物[D]とから形成されてもよい。

メタロセン化合物 [A]

本発明で用いられる直鎖状のエチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)の調製に際して用いられるメタロセン化合物[A]としては、下記の一般式[I]で示される化合物が挙げられる。



式[I]中、Mは周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属であり、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、xは遷

移金属の原子価である。

Lは、遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも1個の配位子Lはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n または i プロピルシクロペンタジエニル基、n 、 i 、 sec 、 t-ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、エチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらに

インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

これらのうちでは、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に

好ましい。

式〔1〕で示される化合物が、配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のL（以下、単に「他のL」ということもある。）としては、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、水素原子またはスルホン酸含有基（ $-SO_3R^*$ ）〔ここで、 R^* はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。〕などが挙げられる。

炭素原子数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、

メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、secブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどのアルキル基、

シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、

フェニル、トリルなどのアリール基、

ベンジル、ネオフィルなどのアラルキル基が挙げられる。

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n* プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。

アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられ、

スルホン酸含有基 ($-SO_3R^*$) としては、メタンスルホナト基、*p*-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、*p*-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

上記式で表わされるメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には、下記式 [II] で表わされる。



式 [II] 中、*M* は上記遷移金属であり、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有する基または上記一般式 [I] 中の「他の *L*」と同様である。*k* は1以上の整数であり、 $k + 1 + m + n = 4$ である。

以下に、*M* がジルコニウムであり、かつ、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物を例示する。

ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、
ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムフェノキシモノクロ
リド、
ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（n-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリ
ド、
ビス（イソプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロ
リド、
ビス（t-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（sec-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリ
ド、
ビス（イソブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリ
ド、
ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（オクチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリ
ド、
ビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、
ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホ
ナト）、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエンス
ルホナト）、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロ
メタンスルホナト）、

ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフ
ルオロメタンスルホナト）、

ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフ
ルオロメタンスルホナト）、

ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリ
フルオロメタンスルホナト）、

ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフ
ルオロメタンスルホナト）、

ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリ
フルオロメタンスルホナト）、

ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス
（トリフルオロメタンスルホナト）、

ビス（1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム
ビス（トリフルオロメタンスルホナト）、

ビス（1-メチル-3-プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウ
ムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、

ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム
ビス(トリフルオロメタンスルホナト)、

ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ
リド、

ビス(1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム
ジクロリド、

ビス(1-メチル-3-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
ムジクロリド、

ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム
ジクロリド、

ビス(1-メチル-3-ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
ムジクロリド、

ビス(1-メチル-3-オクチルシクロペンタジエニル)ジルコニウ
ムジクロリド、

ビス(1-エチル-3-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム
ジクロリド、

ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリ
ド、

ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ
リド、

ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ
リド、

ビス(メチルベンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジク
ロリド、

ビス（エチルヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどを例示することができる。

上記の 1, 3-位置換シクロペンタジエニル基を 1, 2-位置換シクロペンタジエニル基に置換えた化合物を本発明で用いることもできる。

また上記式 [II] において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の少なくとも 2 個すなわち R^2 および R^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり

、この少なくとも 2 個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を例示することもできる。このとき、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に式 [I] 中で説明した「他の L」と同様である。

このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、
エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、

エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-クロルベンゼン
スルホナト）、

エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウム
ジクロリド、

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル・フルオレニル）ジル
コニウムジクロリド、

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル・メチルシクロペンタ
ジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジ
クロリド、

ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニ
ウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコ
ニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジル
コニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフ
ルオロメタンスルホナト）、

ジメチルシリレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジル
コニウムジクロリド、

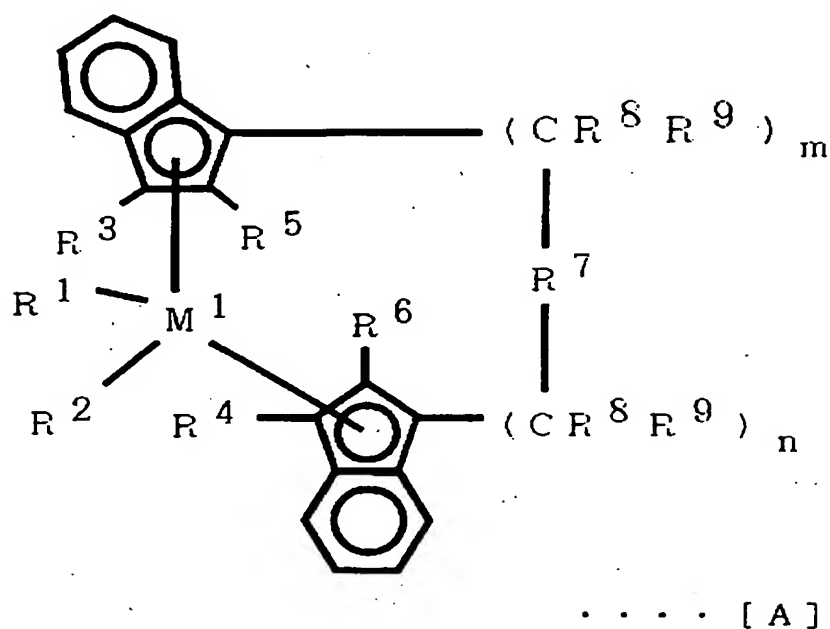
ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル・フルオレニル）
ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

さらに、下記式〔A〕で示される特開平4-268307号公報に記載のメタロセン化合物が挙げられる。

メタロセンが式〔A〕：



式〔A〕中、M¹は、周期律表の第IVB族の金属であり、具体的には、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができる。

R¹およびR²は、互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素原子数1~10、好ましくは1~3のアルキル基、炭素原子数1~10、好ましくは1~3のアルコキシ基、炭素原子数6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数6~10、好ましくは6~8のアリールオキシ基、炭素原子数2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40、好ましくは7~1

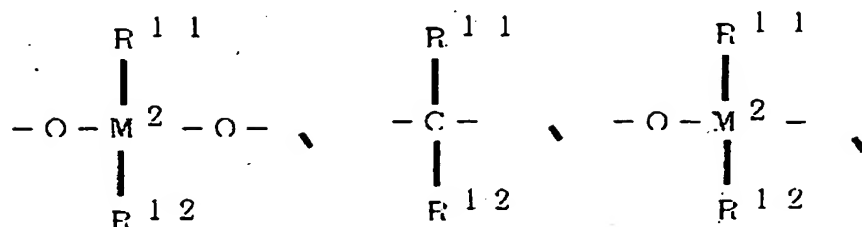
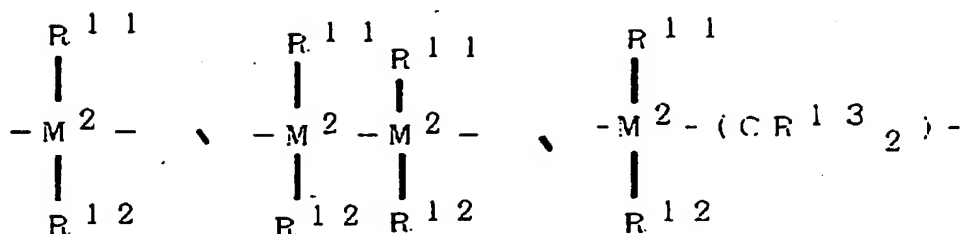
0のアリールアルキル基、炭素原子数7～40、好ましくは7～12のアルキルアリール基、炭素原子数8～40、好ましくは8～12のアリールアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子である。

R^3 および R^4 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10、好ましくは1～4のアルキル基、炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基、 $-NR^{10}_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR^{10}_3$ 、 $-SiR^{10}_3$ 、または $-PR^{10}_2$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、または炭素原子数1～10、好ましくは1～3のアルキル基、または炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。

R^3 および R^4 は、特に水素原子であることが好ましい。

R^5 および R^6 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じであり、 R^5 および R^6 は、 R^3 および R^4 と同じであるが、水素原子でない。 R^5 および R^6 は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～4のアルキル基、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基またはトリフルオロメチル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

R^7 は、下記：



$=BR^{11}$ 、 $=AR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、互いに同じでも異なっているとしてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基、さらに好ましくはメチル基、炭素原子数 1～10 のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、炭素原子数 6～10 のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数 2～10、好ましくは 2～4 のアルケニル基、炭素原子数 7～40、好ましくは 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 8～40、好ましくは 8～12 のアリールアルケニル基、または炭素原子数 7～40、好ましくは 7～12 のアルキルアリール基であるか、または R^{11} と R^{12} または R^{11} と R^{13} とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成しても

よい。

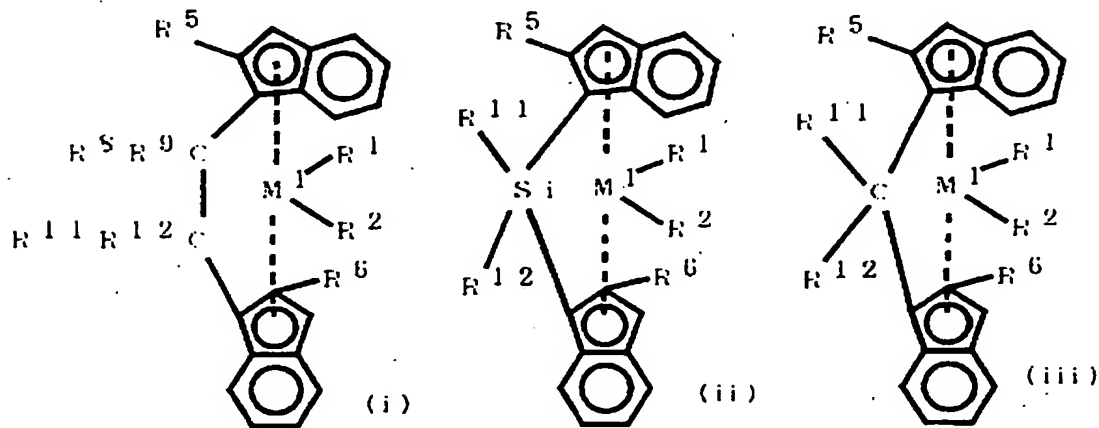
M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。

R^7 は、 $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であることが好ましい。

R^8 および R^9 は、互いに同じであっても異なってもよく、 R^{11} と同様である。

m および n は、互いに同じであっても異なってもよく、0、1または2、好ましくは0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、好ましくは0または1である。

上記条件を充たす特に好ましいメタロセン化合物を下記 (i) ~ (iii) に示す。



[上記式 (i)、(ii) 及び (iii) 中、 M^1 は Zr または Hf であり、 R^1 および R^2 はメチル基または塩素原子であり、 R^5 および R^6 はメチル基、エチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^8 、 R^9 、 R^{11} および R^{12} が上記の意味を有する。]

このような式 (i)、(ii) 及び (iii) で示される化合物の内でも、下記の化合物が特に好ましい。

rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)₂ジルコニウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)₂ジルコニウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)₂ジルコニウムジメチル、

rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)₂ジルコニウムジメチル、

rac-フェニル(メチル)シリレン(2-メチル-1-インデニル)₂ジルコニウムジクロライド、

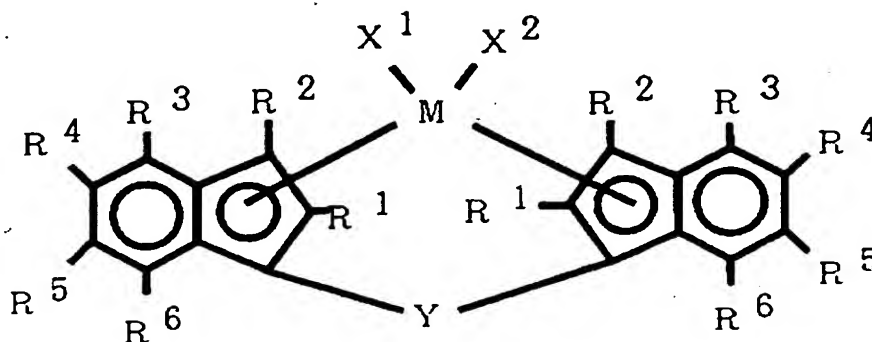
rac-ジフェニルシリレン(2-メチル-1-インデニル)₂ジルコニウムジクロライド、

rac-メチルエチレン(2-メチル-1-インデニル)₂ジルコニウムジクロライド、

rac-ジメチルシリレン(2-エチル-1-インデニル)₂ジルコニウムジクロライド。

このようなメタロセン化合物の製造方法については、従来より公知の方法にて製造することができる(例：特開平4-268307号公報参照)。

本発明では、下記式[B]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。



..... [B]

式 [B] 中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。

R¹ および R² は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、

フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリアルアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリアル基などの炭素原子数1～20の炭化水素基；

前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基

メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル基、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル基、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル基、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル基、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などのケイ素含有置換基；

ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；

前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；

アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；

ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基である。

これらのうちR¹は炭化水素基であることが好ましく、特にメチ

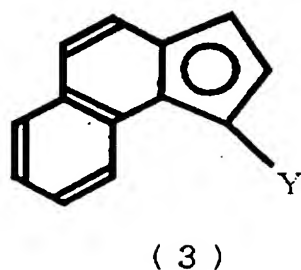
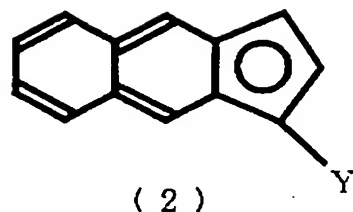
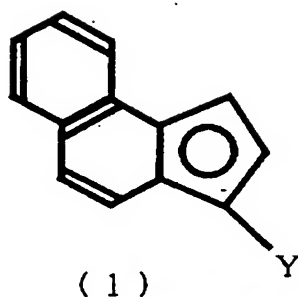
ル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ~ 3 の炭化水素基であることが好ましい。また R^2 は水素、炭化水素基が好ましく、特に水素あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ~ 3 の炭化水素基であることが好ましい。

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基を示し、このうち水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも 1 組は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって単環の芳香族環を形成していてもよい。

また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が 2 種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^6 が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも 1 組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含む、M に配位する配位子としては以下に示すようなものが挙げられる。



これらのうち上記式(1)で示される配位子が好ましい。

前記芳香族環は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

前記芳香族環に置換するハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、

前記 R^1 および R^2 と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。

イオウ含有基としては、前記 R^1 、 R^2 と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-P(R^7)-$ 、 $-P(O)(R^7)-$ 、 $-BR^7-$ または $-A(R^7)-$ [ただし、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基]を示し、具体的には、

メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリアルアルキレン基などの炭素原子数1～20の2価の炭化水素基；

クロロメチレンなどの上記炭素原子数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ（*n*-プロピル）シリレン、ジ（*i*-プロピル）シリレン、ジ（シクロヘキシル）シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ（*p*-トリル）シリレン、ジ（*p*-クロロフェニル）シリレンなどのアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン基、テトラフェニル-1,2-ジシリレン基などのアルキルジシリレン基、アルキルアリールジシリレン基、アリールジシリレン基などの2価のケイ素含有基；

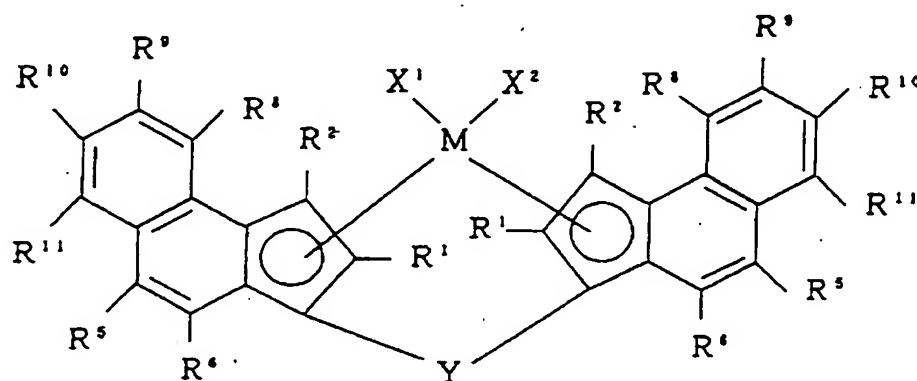
上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などであり、

R^7 は、前記 R^1 、 R^2 と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

このうち2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、さらに2価のケイ素含有基であることが好ましく、このうち特にアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが好ましい。

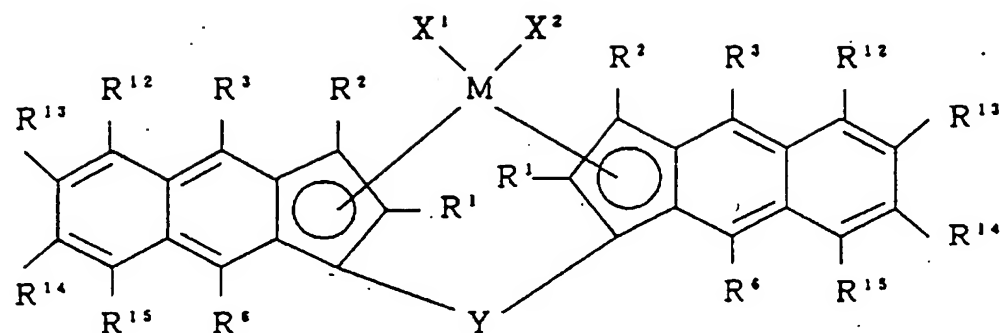
以下に上記式[B]で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	メチルフェニルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジフェニルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジ(p-トリル)シリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジ(p-クロロフェニル)シリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	エチレン	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルゲルミル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルズ	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Br	Br	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	OSO ₂ CH ₃	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	SO ₂ CH ₃	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Ti
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Hf
エチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
n-プロピル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
フェニル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	H	H	H	H	H	ジフェニルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	メチル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	Cl	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	エチル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	フェニル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	メチル	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	メチル	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	CH ₂ -	メチル	H	H	H	CH ₂ -	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	フェニル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr

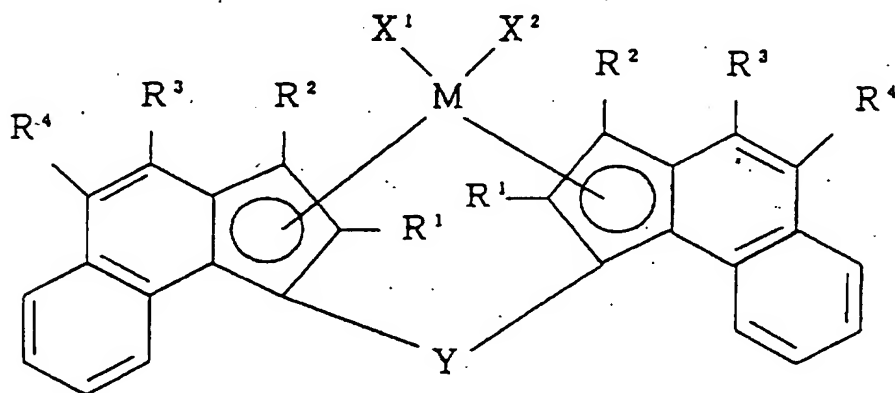
*1: R⁵とR¹¹とは、互いに結合して5員環を形成している。

40



R¹	R²	R³	R⁴	R¹²	R¹³	R¹⁴	R¹⁵	Y	X¹	X²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	H	H	H	H	H	H	ジフェニルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	H	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	メチル	H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	CH₂=²	CH₂=²	CH₂=²	H	H	CH₂=²	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	H	メチル	メチル	メチル	H	H	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr

*2: R³とR¹²、およびR⁴とR¹⁵とは、互いに結合して5員環を形成している。

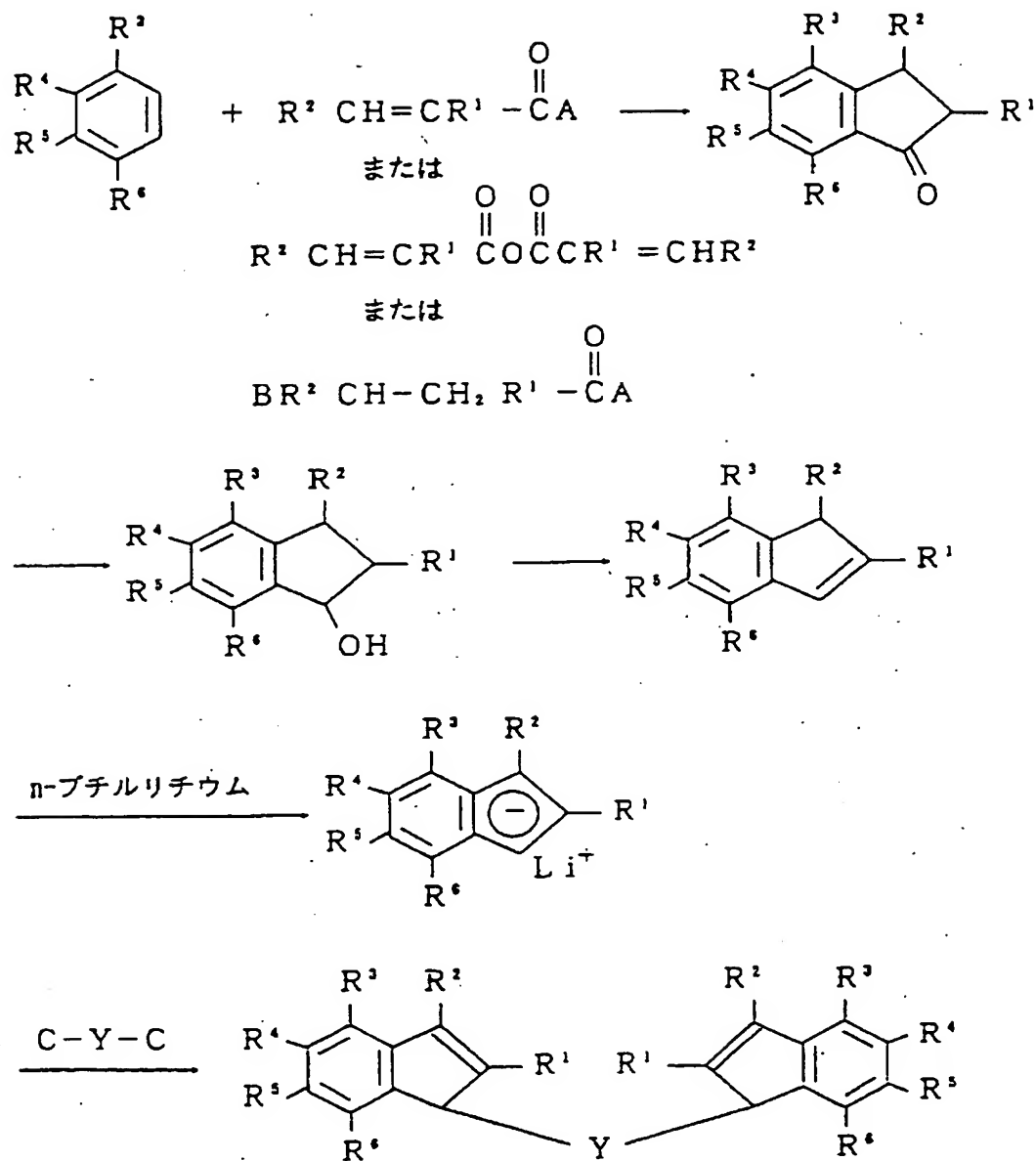


R¹	R²	R³	R⁴	Y	X¹	X²	M
H	H	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
H	メチル	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
H	メチル	H	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
H	メチル	メチル	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	H	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	H	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr
メチル	メチル	メチル	メチル	ジメチルシリル	Cl	Cl	Zr

本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

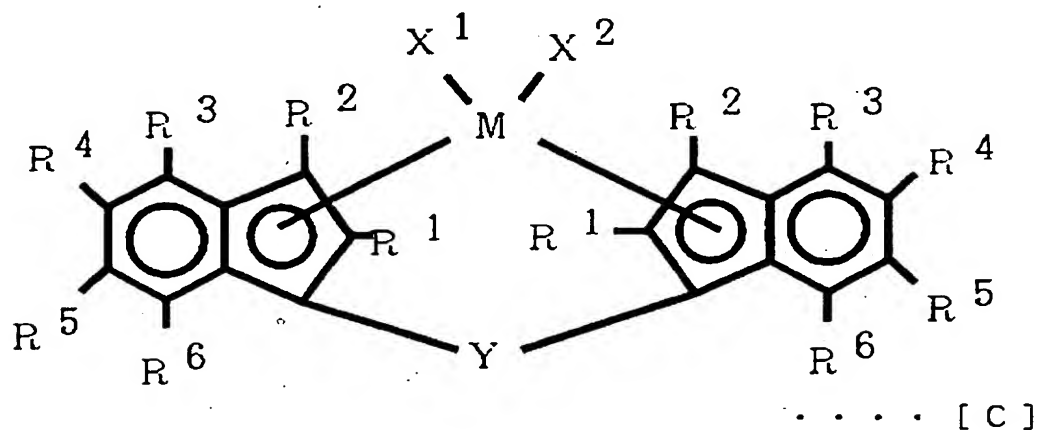
このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば下記の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。



(ただし、A、B、Cはハロゲン原子である)

本発明で用いられるこの遷移金属化合物は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

本発明においては、また下記式[C]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)を用いることもできる。



式[C]中、M、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶としては、前記式[B]の場合と同様なものが挙げられる。

R³、R⁴、R⁵およびR⁶のうち、R³を含む2個の基が、アルキル基であることが好ましく、R³とR⁵、またはR³とR⁶がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。また、このアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、R¹、R²で例示した置換基が挙げられる。

R³、R⁴、R⁵およびR⁶で示される基のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。

R³、R⁴、R⁵およびR⁶が、炭素原子数1~20の炭化水素

基である場合には、このような基としては、メチル、エチル、*n* プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの鎖状アルキル基および環状アルキル基；

ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリールアルキル基などが挙げられ、2重結合、3重結合を含んでいてもよい。

また R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 から選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。

ハロゲン原子として、具体的には、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。

X^1 、 X^2 、 Y および R^7 としては、前記式[B]の場合と同様のものが挙げられる。

以下に上記式[C]で示されるメタロセン化合物（遷移金属化合物）の具体的な例を示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,5,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6-テトラメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,5,6,7-ペンタメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-n プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i プロピル 7 メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-メチル-6-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-プロピル-5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(i-プロピル)7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i-ブチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-sec-ブチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4,6 ジ(sec-ブチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert ブチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-シクロヘキシル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-ベンジル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニルエチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニルジクロルメチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-クロロメチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-トリメチルシリルメチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-トリメチルシロキシメチル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス(2-メチル-4-i プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス(2-メチル-4-i プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2-メチル-4,6-ジ(*i*-プロピル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(*p*-トリル)シリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(*p*-クロロフェニル)シリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジブロミド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス(メタンスルホナト)、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル)ジルコニウム-ビス(*p*-フェニルスルフィナト)、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-3-メチル-4-*i*-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-エチル-4-*i*-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2-フェニル-4-*i*-プロピル-6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド。

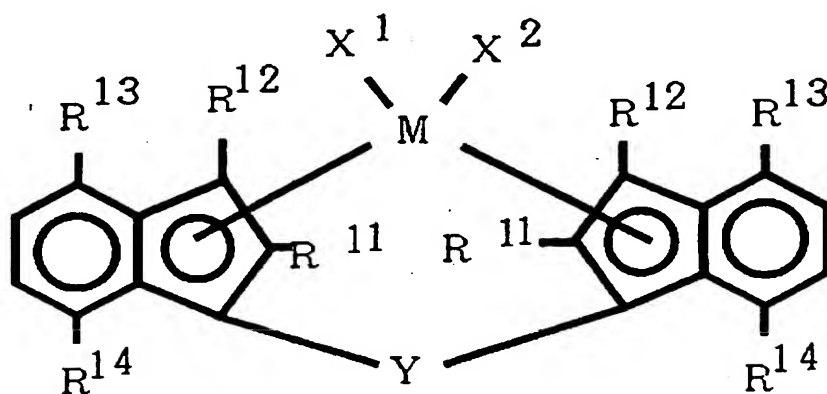
本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

上記遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

このような遷移金属化合物のインデン誘導体配位子は、たとえば前記と同様の反応ルートで、通常の有機合成手法を用いて合成することができる。

また上記の式[C]で示される遷移金属化合物(メタロセン化合物)は、これらインデン誘導体から既知の方法、たとえば特開平4-268307号公報に記載の方法により合成することができる。

本発明においては、上記のようなメタロセン化合物のうち、特に下記の一般式[III]または[IV]で示される化合物が好ましく用いられる。一般式[III]で示されるメタロセン化合物は、上記式[C]で示される化合物の一部であり、また、一般式[IV]で示されるメタロセン化合物は、上記式[B]で示される化合物の一部である。



..... [III]

式 [III] 中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

R¹¹およびR¹²

R¹¹およびR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、

炭素原子数1～20の炭化水素基としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチル等のアルキル基、

ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、

ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、

フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリル等のアリール基などが挙げられる。

これらの炭化水素基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、

トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などの有機シリル基で置換されていてもよい。

酸素含有基としては、具体的には、

ヒドロキシ基、

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、

フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリーロキシ基、

フェニルメトキシ、フェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基などが挙げられる。

イオウ含有基としては、具体的には、

前記酸素含有基の酸素をイオウに置換した置換基、

メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート等のスルフォネート基、

メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート等のスルフィネート基

などが挙げられる。

窒素含有基としては、具体的には、

アミノ基、

メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ等のアルキルアミノ基、

フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノ等のアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

リン含有基としては、具体的には、ジメチルフォスフィノ基、ジフェニルフォスフィノ基などが挙げられる。

R¹¹は、これらのうちでも炭化水素基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基の炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

またR¹²は、水素原子、炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル基、エチル基、プロピル基の炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。

R¹³およびR¹⁴

R¹³およびR¹⁴は、上記に例示したような炭素原子数1～20のアルキル基である。

R^{13} は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。

R^{14} は、2重結合、3重結合を含んでもよい。

X^1 および X^2

X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、上記に例示したような炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

Y

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{15}-$ 、 $-P(R^{15})-$ 、 $-P(O)(R^{15})-$ 、 $-BR^{15}-$ または $-AlR^{15}-$ [ただし、 R^{15} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基] であり、具体的には、

メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル 1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン等のアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレン等のアリアルアルキレン基などの炭素原子数1～20の2価の炭化水素基；

クロロメチレン等の上記炭素原子数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；

メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキ

シル) シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレン等のアルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリル等のアルキルジシリル基、アルキルアリールジシリル基、アリールジシリル基などの2価のケイ素含有基；

上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムあるいはスズに置換した2価のゲルマニウム含有基、スズ含有基などが挙げられる。

R¹⁵は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

これらのうち、Yは、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン基、アルキルアリールシリレン基、アリールシリレン基であることが特に好ましい。

以下に上記一般式[III]で表わされるメタロセン化合物の具体的な例を示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-エチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-n-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-n-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-sec-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-t-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-n-ペンチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-フェニルエチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-クロロメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (i-プロピル) シリレン- ビス (2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (n-ブチル) シリレン- ビス (2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (シクロヘキシル) シリレン- ビス (2,7-ジメチル-4 i プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン- ビス (2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン- ビス (2,7-ジメチル 4 t ブチル-1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン- ビス (2,7-ジメチル-4-t- ブチル 1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン- ビス (2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン- ビス (2,7-ジメチル-4 エチル-1 インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (p-トリル) シリレン- ビス (2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン- ビス (2,7-ジメチル-4-i- プロピル-1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン- ビス (2-メチル-4-i- プロピル-7- エチル-1- インデニル) ジルコニウムジプロミド、

rac-ジメチルシリレン- ビス (2,3,7-トリメチル-4- エチル-1- インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-n-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-n-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-n-ヘキシル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシリルメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-フェニルエチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-フェニルジクロルメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-クロルメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジエチルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジフェニルシリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-エチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジメチル、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムメチルクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト)、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-エチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) チタニウムジクロリド、

rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) ハフニウムジクロリドなど。

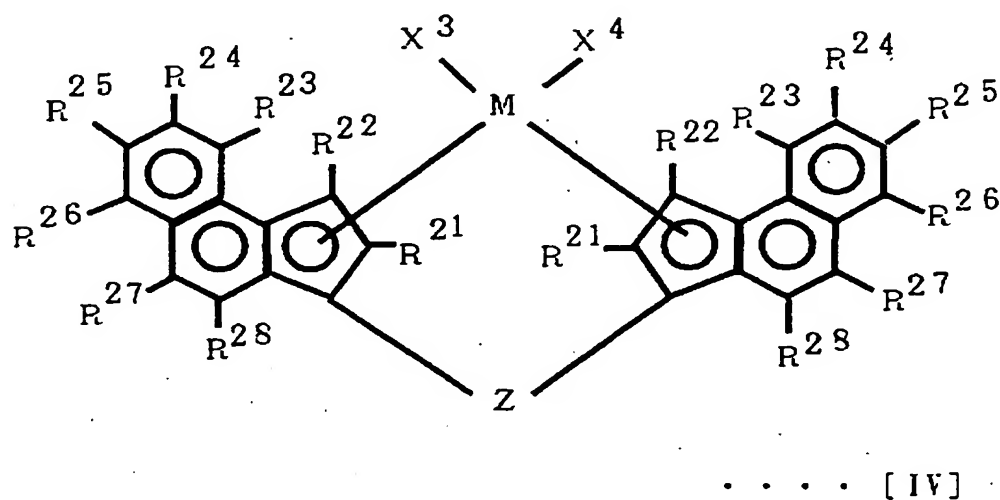
これらの中で、4位にi-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有する化合物が、特に好ましい。

本発明では、通常、前記遷移金属化合物のラセミ体がオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いること

もできる。

上記のような遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

本発明で好ましく用いられる下記式[IV]で示される化合物は、EP-549900号およびカナダ-2084017号の明細書に記載されている。



式[IV]中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

R^{21} は、互いに同じでも異なってもよく、

水素原子、

ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子または塩素原子、

ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~10、好ましくは1~4のアルキル基、

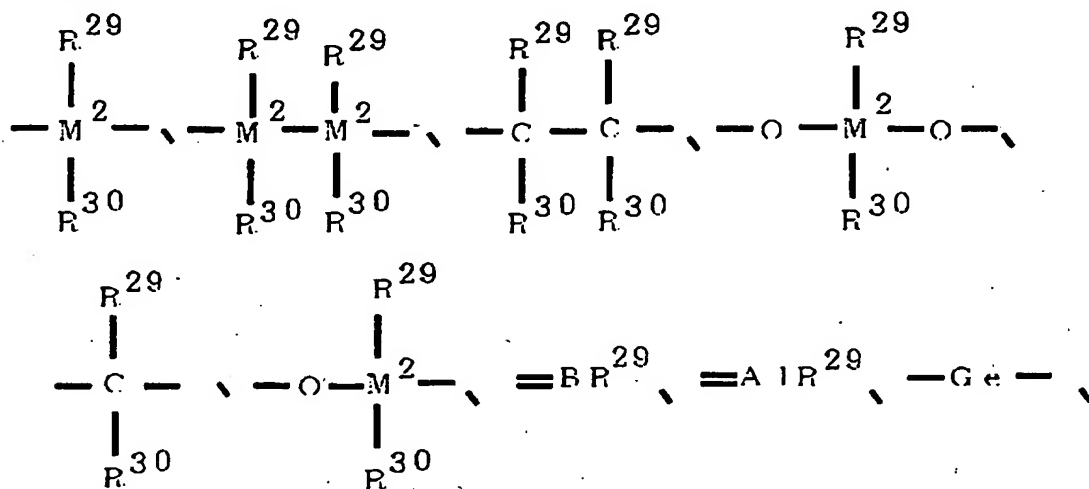
炭素原子数6~10、好ましくは6~8のアリール基、

$-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-SiR_3$ または $-PR_2$ 基
(ただし、 R はハロゲン原子、好ましくは塩素原子、炭素原子数 1
～ 10、好ましくは 1 ～ 3 のアルキル基または炭素原子数 6 ～ 10、
好ましくは 6 ～ 8 のアリール基) である。

$R^{22} \sim R^{28}$ は、同一でも異なってもよく、 R^{21} と同様の原子
または基であり、これら $R^{22} \sim R^{28}$ のうち隣接する少なくとも 2 個
の基は、それらの結合する原子とともに、芳香族環または脂肪族環
を形成していてもよい。

X^3 および X^4 は、互いに同じでも異なってもよく、
水素原子、ハロゲン原子、OH 基、
炭素原子数 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 3 のアルキル基、
炭素原子数 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 3 のアルコキシ基、
炭素原子数 6 ～ 10、好ましくは 6 ～ 8 のアリール基、
炭素原子数 6 ～ 10、好ましくは 6 ～ 8 のアリールオキシ基、
炭素原子数 2 ～ 10、好ましくは 2 ～ 4 のアルケニル基、
炭素原子数 7 ～ 40、好ましくは 7 ～ 10 のアリールアルキル基、
炭素原子数 7 ～ 40、好ましくは 7 ～ 12 のアルキルアリール基、
炭素原子数 8 ～ 40、好ましくは 8 ～ 12 のアリールアルケニル
基である。

Zは、



$-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{29}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{29}$ または $=P(O)R^{29}$ である。

ただし、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、

炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルキル基、特に好ましくはメチル基、

炭素原子数 1～10 のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、

炭素原子数 6～10、好ましくは 6～8 のアリール基、

炭素原子数 6～10 のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、

炭素原子数 1～10、好ましくは 1～4 のアルコキシ基、特に好ましくはメトキシ基、

炭素原子数 2～10、好ましくは 2～4 のアルケニル基、

炭素原子数 7～40、好ましくは 7～10 のアリールアルキル基、

炭素原子数 8 ～ 40、好ましくは 8 ～ 12 のアリアルアルケニル基、

炭素原子数 7 ～ 40、好ましくは 7 ～ 12 のアルキルアリアル基である。

また R^{29} と R^{30} とは、それぞれ、それらの結合する原子とともに環を形成してもよい。

M^2 は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである。

上述のアルキル基は、直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基であり、ハロゲン（ハロゲン化）はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、特に好ましくはフッ素原子または塩素原子である。

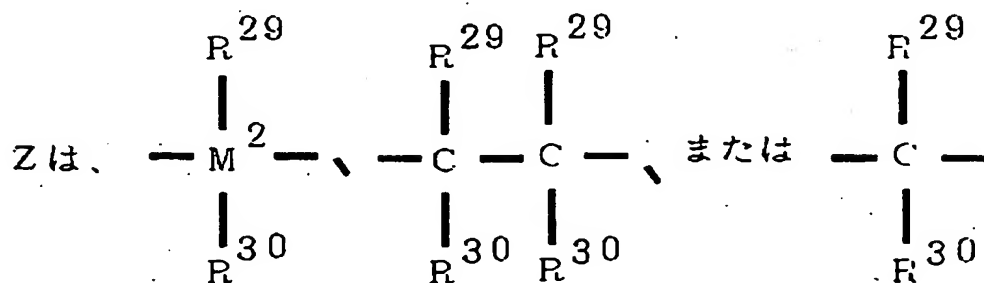
このような式 [IV] で示される化合物のうちでも、

M は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

R^{21} は、互いに同じであり、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基であり、

$R^{22} \sim R^{28}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基であり、

X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1 ～ 3 のアルキル基またはハロゲン原子であり、



(M^2 はケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基である。)

である化合物が好ましく、

置換基 R^{22} および R^{28} は、水素原子であり、 $R^{23} \sim R^{27}$ は、炭素原子数1～4のアルキル基または水素原子である化合物がより好ましい。

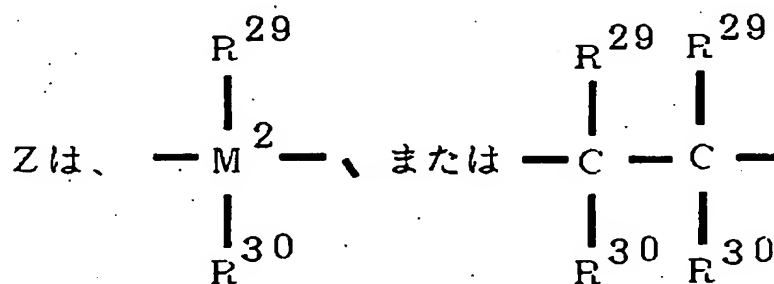
さらには、 M は、ジルコニウムであり、

R^{21} は、互いに同一で炭素原子数1～4のアルキル基であり、

R^{22} および R^{28} は、水素原子であり、

$R^{23} \sim R^{27}$ は、同一でも異なっているとしてもよく、炭素原子数1～4のアルキル基または水素原子であり、

X^3 および X^4 は、いずれも塩素原子であり、



(M^2 は、ケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基である。)

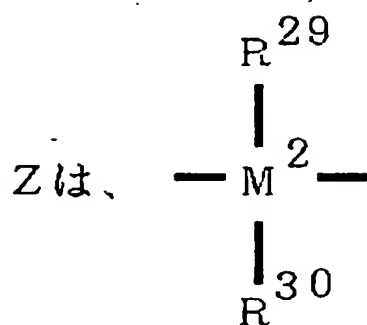
である化合物が好ましく、特に、

M は、ジルコニウムであり、

R^{21} は、メチル基であり、

$R^{22} \sim R^{28}$ は、水素原子であり、

X^3 および X^4 は、塩素原子であり、



(M^2 は、ケイ素であり、 R^{29} および R^{30} は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、メチル基またはフェニル基である) である化合物が好ましい。

以下にこのような式 [IV] で示されるメタロセン化合物を数例示す。

rac ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル 4,5 ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル 4,5 アセナフトシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3-6-トリメチル 4,5 ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5 ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,5 アセナフトシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (4,5-ベンゾインデニル) }

ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、

rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,3,6-トリメチル-4,5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリドなど。

また、上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。

本発明では、通常式 [III] または [IV] で示されるメタロセン化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

上記のようなメタロセン化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

有機アルミニウムオキシ化合物 [B]

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 [B] は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方

法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水、氷または水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお、このアルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノオキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリ

ド等のジアルキルアルミニウムハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。

また、アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、式 $(i-C_4H_9)_xAl, (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) で示されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

アルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、たとえば

ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、

ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、

シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、

ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および

上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物等の炭化水素溶媒が挙げられる。

さらに、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。

メタロセン化合物 [A] と反応して

イオン対を形成する化合物 [C]

本発明で用いられるメタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] としては、特表平 1-501950 号公報、特表平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、US-5321106 号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

ルイス酸としては、Mg 含有ルイス酸、Al 含有ルイス酸、B 含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうち B 含有ルイス酸が好ましい。

ホウ素原子を含有するルイス酸としては、具体的には、下記一般式で表わされる化合物を例示することができる。



(式中、 R^1 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記一般式で表わされる化合物としては、具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。これらのうちでは、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンが特に好ましい。

本発明で用いられるイオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記メタロセン化合物〔A〕と反応することによりメタロセン化合物〔A〕をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるアニオンが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。

具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどを例示することができる。

本発明においては、有機ホウ素化合物アニオンを有するイオン性化合物が好ましい。具体的には、

トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,pジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(m,mジメチルフェニル)ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ホウ素等のトリアルキル置換アンモニウム塩、

N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素等のN,N-ジアルキルアニリニウム塩、

ジ(n-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素等のジアルキルアンモニウム塩、

トリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)ホウ素等のトリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。

本発明では、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレ

ート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートも挙げることができる。

また、以下のようなホウ素原子を含有するイオン性化合物も例示できる。（なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ（n-ブチル）アンモニウムであるが、これに限定されない。）

アニオンの塩、たとえば

ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、
ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレート、

トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバデカボレート、
トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、
トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-カルバドデカボレート、
トリ（n-ブチル）アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムブロモ-1-カルバドデカボレートなど、さらには下記のようなボラン化合物、カルボラン化合物などを挙げるすることができる。これらの化合物は、ルイス酸、イオン性化合物として用いられる。

ボラン化合物、カルボラン錯化合物、およびカルボランアニオン

の塩としては、たとえば

デカボラン (14)、

7,8-ジカルバウンデカボラン (13)、

2,7-ジカルバウンデカボラン (13)、

ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、

ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、

トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート (14)、

トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート (12)、

トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、

トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、

トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、

トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、

トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド8-エチル7,9-ジカルバウンデカボレート、

トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル7,9-ジカルバウンデカボレート、

トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル7,9-ジカルバウンデカボレート、

トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル7,8-ジカルバウンデカボレート、

トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド 4,6 ジブromo-7 カルバウンデカボレートなどが挙げられる。

カルボラン化合物、およびカルボランの塩としては、たとえば
4-カルバノナボラン (14)、

1,3-ジカルバノナボラン (13)、

6,9-ジカルバデカボラン (14)、

ドデカハイドライド 1-フェニル 1,3-ジカルバノナボラン、

ドデカハイドライド 1-メチル 1,3-ジカルバノナボラン、

ウンデカハイドライド 1,3-ジメチル 1,3-ジカルバノナボランなどが挙げられる。

さらに、以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物における対向イオンは、トリ (n-ブチル) アンモニウムであるが、これに限定されない。)

金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、たとえば
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド 1,3-ジカルバノナボレート) コバルテート (III)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド 7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (鉄酸塩) (III)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド 7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド 7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート (III)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド 7,8-ジカルバウンデカボレート) キュブレート (銅酸塩) (III)、

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド 7,8
ジカルバウンデカボレート) アウレート (金属塩) (III)、
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド 7,8 ジメ
チル 7,8 ジカルバウンデカボレート) フェレート (III)、
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド 7,8 ジメ
チル 7,8 ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩)
(III)、
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライ
ド 7,8 ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、
トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドジカルバ
ドデカボレート) コバルテート (III)、
ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライド
ドデカボレート) ニッケレート (III)、
トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドラ
イド 7 カルバウンデカボレート) クロメート (III)、
ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライ
ド 7 カルバウンデカボレート) マンガネート (IV)、
ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライ
ド 7 カルバウンデカボレート) コバルテート (III)、
ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライ
ド 7 カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) などが挙げら
れる。

上記のような化合物 [C] は、2 種以上組合わせて用いることも
できる。

有機アルミニウム化合物 [D]

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物 [D] は、たとえば下記一般式(a) で示すことができる。



(式中、 R^5 は炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子または水素原子であり、 n は 1 ～ 3 である。)

上記式(a) において、 R^5 は炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、 n プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、

イソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム、

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド、

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等の

アルキルアルミニウムセスキハライド、

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、
イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブ
ロミド等のアルキルアルミニウムジハライド、

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウム
ハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げら
れる。

また、有機アルミニウム化合物〔D〕として、下記の式(b)で表
わされる化合物を用いることもできる。



(式中、 R^5 は、上記式(a)における R^5 と同様であり、

Y は、 $-OR^6$ 基、 $-OSiR^{7,8}$ 基、 $-OAlR^{9,10}$ 基、 $-NR^{11}$
基、

$-SiR^{10,11}$ 基 または $-N(R^{11})AlR^{12}$ 基であり、

n は 1 ~ 2 であり、

R^6 、 R^7 、 R^8 および R^{12} は、メチル基、エチル基、イソプロ
ピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、

R^9 は、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェ
ニル基、トリメチルシリル基などであり、

R^{10} および R^{11} は、メチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下
のような化合物が挙げられる。

(i) $R^5_n A \mid (OR^6)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば

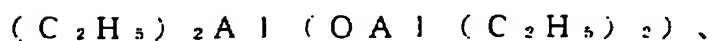
ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエト

キシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

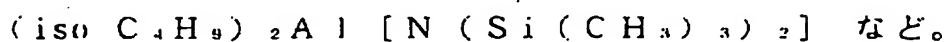
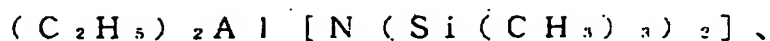
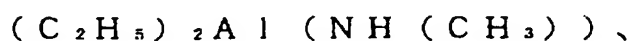
(ii) $R^5_n Al (OSiR^7_3)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



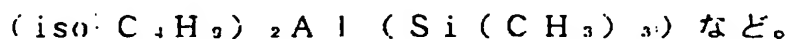
(iii) $R^5_n Al (OAlR^8_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



(iv) $R^5_n Al (NR^9_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



(v) $R^5_n Al (SiR^{10}_3)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



本発明では、これらのうちでも $R^5_3 Al$ 、 $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$ 、 $R^5_n Al (OAlR^8_2)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、 R^5 がイソアルキル基であり、 $n = 2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

本発明で用いられる特定のメタロセン系触媒は、上記のようなメタロセン化合物 [A] を含んでおり、たとえば上記したようにメタ

ロセン化合物 [A] と、有機アルミニウムオキシ化合物 [B] とから形成することができる。また、メタロセン化合物 [A] と、メタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] とから形成されてもよく、さらにメタロセン化合物 [A] とともに、有機アルミニウムオキシ化合物 [B] とメタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] とを併用することもできる。また、これらの態様において、さらに有機アルミニウム化合物 [D] を併用することが特に好ましい。

本発明では、上記メタロセン化合物 [A] は、重合容積 1 リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約 0.00005 ~ 0.1 ミリモル、好ましくは約 0.0001 ~ 0.05 ミリモルの量で用いられる。

また有機アルミニウムオキシ化合物 [B] は、遷移金属原子 1 モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約 1 ~ 10,000 モル、好ましくは 10 ~ 5,000 モルとなるような量で用いることができる。

メタロセン化合物 [A] と反応してイオン対を形成する化合物 [C] は、遷移金属原子 1 モルに対して、ボロン原子が、通常、約 0.5 ~ 20 モル、好ましくは 1 ~ 10 モルとなるような量で用いられる。

さらに有機アルミニウム化合物 [D] は、有機アルミニウムオキシ化合物 [B] 中のアルミニウム原子またはイオン対を形成する化合物 [C] 中のボロン原子 1 モルに対して、通常、約 0 ~ 1,000 モル、好ましくは約 0 ~ 500 モルとなるような量で必要に応じ

て用いられる。

上記のようなメタロセン系触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数6～20の α -オレフィンとを共重合させると、優れた重合活性で直鎖状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を得ることができる。

なお、バナジウム系触媒などの第VB族遷移金属化合物系触媒を用いて、エチレンと、炭素原子数6～20の α -オレフィンとを共重合させても十分な重合活性で直鎖状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を得ることができない。

本発明では、エチレンと、炭素原子数6～20の α -オレフィンとを共重合させる際に、メタロセン系触媒を構成する上記メタロセン化合物[A]、有機アルミニウムオキシ化合物[B]、イオン対を形成する化合物[C]、さらには有機アルミニウム化合物[D]をそれぞれ別々に重合反応器に供給してもよいし、また予めメタロセン化合物[A]を含有するメタロセン系触媒を調製してから共重合反応に供してもよい。

またメタロセン系触媒を調製する際には、触媒成分と反応不活性な炭化水素溶媒を用いることができ、不活性炭化水素溶媒としては、具体的には、

プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を用いる

ことができる。これらの炭化水素溶媒は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。

上記メタロセン化合物〔A〕、有機アルミニウムオキシ化合物〔B〕、イオン対を形成する化合物〔C〕および有機アルミニウム化合物〔D〕は、通常 $-100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-70 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で混合接触させることができる。

本発明では、エチレンと、炭素原子数6～20の α オレフィンとの共重合は、通常 $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で、大気圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは大気圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 、特に好ましくは大気圧 $\sim 30 \text{ kg/cm}^2$ の条件下で行なうことができる。

この共重合反応は、種々の重合方法で実施することができるが、溶液重合により行なうことが好ましい。この際重合溶媒としては、上記のような炭化水素溶媒を用いることができる。

共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができるが、連続式で行なうことが好ましい。さらに重合を反応条件を変えて2段以上に分けて行なうこともできる。

また、本発明で用いられる直鎖状のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体は、上述したような方法により得られるが、この共重合体の分子量は、重合温度などの重合条件を変更することにより調節することができ、また水素（分子量調節剤）の使用量を制御することにより調節することもできる。

本発明に係る樹脂組成物においては、ポリエチレン樹脂(A)100重量部に対して、エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B)は、

50～5000重量部の量で含まれている。このような樹脂組成物は、機械的強度特に引張特性に優れ、柔軟性に優れた成形体を提供できる。

特に、本発明においては、ポリエチレン樹脂(A)100重量部に対して、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)が67～2000重量部、好ましくは100～1400重量部、さらには143～1000重量部の量で含まれていると、成形体用として好適であり、柔軟性および引張特性に優れた成形体を提供することができ、しかも成形性に優れた軟質樹脂組成物を得ることができる。

換言すれば、特に軟質樹脂組成物の場合には、ポリエチレン樹脂(A)は、上記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)100重量部に対して、2～200重量部、好ましくは5～150重量部、さらに好ましくは7～100重量部、特に好ましくは10～70重量部の割合で用いることが望ましい。

その他の成分

本発明に係る樹脂組成物には、上記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)および前記ポリエチレン樹脂(A)のほかに、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光保護剤、亜燐酸塩系熱安定剤、過酸化剤分解剤、塩基性補助安定剤、増核剤、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、充填剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

上記充填剤の例としては、カーボンブラック、アスベスト、タルク、シリカ、シリカアルミナなどが挙げられる。

また、本発明に係る樹脂組成物には、他の重合体を、本発明の目

的を損なわない範囲で配合することができる。

上記他の重合体の例としては、EPT、ポリプロピレン、各種エンジニアリングプラスチック樹脂（ポリアミド、ポリエステル等）などが挙げられる。

樹脂組成物（軟質樹脂組成物）の調製

① 本発明に係る（軟質）樹脂組成物は、例えば、上記のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体(B)と、前記のポリエチレン樹脂(A)と、必要に応じて配合される上記添加剤とを、種々の従来公知の方法で熔融混合することにより調製される。

すなわち、本発明に係る（軟質）樹脂組成物は、上記各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練装置で熔融混練することによって得られる。

これらのうちでも、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた混練装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質のポリエチレン樹脂含有の（軟質）樹脂組成物が得られる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤などを添加することもできる。

上記のようにして得られた本発明に係る樹脂組成物特に軟質樹脂組成物は、従来公知の種々の熔融成形法、たとえば射出成形、押出成形、圧縮成形などの方法により、種々の形状に成形することができる。

②： また本発明においては、このような（軟質）樹脂組成物は、ポリエチレン樹脂(A)、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)、および所望により上記のような添加剤を、適当な良溶媒（たとえば、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の炭化水素溶媒）に溶解し、次いで溶媒を除去する方法にて製造することもできる。

③： また、このような（軟質）樹脂組成物は、ポリエチレン樹脂(A)、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)、および所望により上記のような添加剤を、適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法にて製造することもできる。

④： 上記①～③の方法を組み合わせて行なう方法を採用することもできる。

次に、本発明に係るポリエチレン樹脂組成物およびその用途について具体的に説明する。

「ポリエチレン樹脂組成物」

本発明に係るポリエチレン樹脂組成物には、ポリエチレン樹脂(A)とエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)とが含まれている。

以下、本発明に係るポリエチレン樹脂組成物を調製する際に好ましく用いられるポリエチレン樹脂(A- β)およびエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- β)の各成分組成、物性、製法などについて説明するが、特に断らない限り、以下に述べる点以外は、それぞれ前記ポリエチレン樹脂(A)、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)の場合と同様である。

ポリエチレン樹脂(A-β)

本発明で用いられるポリエチレン樹脂(A-β)は、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの線状共重合体であることが好ましい。この際、好ましく用いられる α -オレフィンとしては、前記例示のうち、例えばプロピレン、1ブテン、1ペンテン、1ヘキセン、4メチル1ペンテン、1オクテン、1デセンおよびこれらの混合物を挙げることができる。

本発明で用いられるポリエチレン樹脂(A-β)は、密度が0.901～0.970、好ましくは0.901～0.940 g/cm³である。

このポリエチレン樹脂(A-β)は、MFR(メルトフローレート; ASTM D 1238, 190℃、2.16 kg荷重)が0.1～200 g/10分、好ましくは0.2～100 g/10分、さらに好ましくは0.5～20 g/10分である。

特にこのような物性(密度、MFR等)のポリエチレン樹脂(A-β)を用いると、後述するように熔融流動性、柔軟性、機械的特性などに優れ、特にフィルム用として好適なポリエチレン樹脂組成物となる。

本発明で用いられるポリエチレン樹脂(A-β)は、前述したように、例えば、周期律表第IV族、V族の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合用触媒、すなわち従来公知のTi系、V系、Zr系などのオレフィン重合用触媒を用いて、従来公知の方法で調製することができる。

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B-β)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- β)は、50モル%以上のエチレンと50モル%以下の炭素原子数6~20の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることが好ましい。

また、本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- β)は、密度が0.870~0.900 g/cm³、好ましくは0.875~0.895 g/cm³である。

また、このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- β)のメルトフローレート(MFR)は、0.1~100 g/10分、好ましくは0.1~70 g/10分、さらに好ましくは0.3~50 g/10分である。メルトフローレートが上記のような範囲にあるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- β)は、ポリエチレン樹脂(A- β)とのブレンド性が良好である。

上記のような物性を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- β)は、従来公知のバナジウム触媒あるいは第IVB族遷移金属化合物のメタロセン系触媒を用いて調製することができる。特にメタロセン触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を用いたポリエチレン樹脂組成物の方が、バナジウム系触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を用いたポリエチレン樹脂組成物よりも、引き裂き強度特性に優れたフィルムを提供することができるため、メタロセン触媒を用いて調製されたエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の方がより好ましい。

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

(B-β)としては、上記のような物性を有するほかに、さらに前記と同様の極限粘度 $[\eta]$ 、ガラス転移温度、結晶化度、分子量分布 (M_w/M_n) およびB値を有するエチレン・α オレフィンランダム共重合体、中でも前記 $g\eta'$ 値を有する直鎖状のエチレン・α オレフィンランダム共重合体が好ましい。

このようなエチレン・α オレフィンランダム共重合体(B-β)は、前記と同様の方法で製造できる。

ポリエチレン樹脂組成物

本発明に係るポリチレン樹脂組成物は、上述したようにポリエチレン樹脂(A-β)とエチレン・α オレフィンランダム共重合体(B-β)とからなる。

特に、本発明に係るこのポリエチレン樹脂組成物においては、ポリエチレン樹脂(A-β)100重量部に対して、エチレン・α オレフィンランダム共重合体(B-β)は、2～66重量部、好ましくは5～53重量部、さらに好ましくは7～42重量部の量で用いられる。

換言すれば、本発明においては、ポリエチレン樹脂(A-β)およびエチレン・α オレフィンランダム共重合体(B-β)の合計量100重量部に対して、エチレン・α オレフィンランダム共重合体(B-β)は、2～40重量部、好ましくは5～35重量部、さらに好ましくは7～30重量部の割合で用いられ、ポリエチレン樹脂(A-β)は60～98重量部、好ましくは65～95重量部、さらに好ましくは70～93重量部の割合で用いられる。

ポリエチレン樹脂(A-β)とエチレン・α オレフィンランダム共重合体(B-β)とを上記のような割合で用いると、柔軟性および引張

特性に優れた成形体を提供することができ、しかも成形性に優れたポリエチレン樹脂組成物を得ることができる。このような成分組成比のポリエチレン樹脂組成物は、柔軟性および引張特性に優れており、後述するように特に、フィルム用として好適である。

本発明に係るポリエチレン樹脂組成物には、前記と同様に本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤などの各種添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

ポリエチレン樹脂組成物の調製

本発明に係るポリエチレン樹脂組成物は、上記のポリエチレン樹脂(A・ β)と、エチレン・ α ・オレフィンランダム共重合体(B・ β)と、必要に応じて配合される上記添加剤とを、前述したような種々の従来公知の方法で溶融混合することにより調製される。

上記のようにして調製された本発明に係るポリエチレン樹脂組成物を、通常の空冷インフレーション成形、空冷2段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、Tダイフィルム成形、水冷インフレーション成形等で加工することによりフィルムを得ることができる。

上記のような方法により成形されたフィルムは、透明性と剛性とのバランスに優れ、通常のLLDPEの特徴であるヒートシール性、ホットタック性、耐熱性を有している。

また、本発明に係るポリエチレン樹脂組成物は、従来公知の種々の溶融成形法、たとえば射出成形、押出成形、圧縮成形などの方法により、フィルム状以外の種々の形状、たとえばボトル形状に成形することができる。

発明の効果

本発明に係る樹脂組成物によれば、柔軟性および引張特性に優れた成形体を形成できる。

特に、本発明に係る軟質樹脂組成物は、熔融流動性に優れ、すなわち成形性に優れており、柔軟性および引張特性に優れた成形体を提供することができる。

また、本発明に係るポリエチレン樹脂組成物は、熔融流動性に優れ、すなわち成形性に優れており、柔軟性および機械特性特に引張特性、引裂強度に優れたフィルム等の成形体を提供することができる。

また、本発明に係るポリエチレン樹脂組成物は、熱安定性および高速成形性に優れ、しかも、低温ヒートシール性およびシールの安定性に優れるとともに、滑性、抗ブロッキング性等を有していて取扱い性、および自動充填包装時における高速充填適性に優れたフィルムを提供することができる。

本発明に係るポリエチレン樹脂組成物からなるフィルムは、規格袋、重袋、ラップフィルム、ラミ原反、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋、食品包装用等の各種包装用フィルム、輸液バッグ、農業用資材等に好適である。また、このフィルムをナイロン、ポリエステル等の基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることができる。

また、本発明に係るポリエチレン樹脂組成物は、上記のようなフィルム用途のほかに、ブロー輸液バッグ、ブローボトル、押出成形によるチューブ、パイプ、引きちぎりキャップ、日用雑貨品等の射

出成形物、繊維、回転成形による大型成形品などにも用いることができる。

実施例

次に、本発明を実施例より具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって限定されるものではない。

【実施例 1】

【エチレン・1 オクテンランダム共重合体の調製】

（触媒溶液の調製）

十分に窒素置換したガラス製フラスコにビス（1,3 ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを 0.5 mg 入れ、さらにメチルアミノキサンのトルエン溶液（A1；1.1 モル / リットル）1.57 ml、およびトルエン 2.76 ml を添加することにより触媒溶液を得た。

（重合）

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレープにヘキサン 600 ml および 1 オクテン 400 ml を挿入し、系内の温度を 80℃ に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム 1 ミリモルおよび上記の調製した触媒溶液 0.5 ml（Zr として 0.001 ミリモル）をエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 4.0 Kg / cm²-G に保ち、90℃ で 30 分間重合を行なった。少量のエタノールを系内にパージして重合を停止させた後、未反応のエチレンをパージした。得られた反応液を大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマー

を濾過により分離回収し、減圧下で一晩乾燥し、直鎖状のエチレン・1-オクテンランダム共重合体を得た。

このようにして得られた共重合体は、1-オクテン含量が10モル%であり、MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16 kg 荷重) が4.7 g/10分であり、密度が0.885 g/cm³であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 [η] が1.5 dl/gであり、ガラス転移温度 (T_g) が-58℃であり、X線回折法により測定した結晶化度が14%であり、GPCより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が2.5であり、B値が1.03であり、 η_{sp}/c 値が1.00であった。

[ポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物の調製]

上記ペレット状のエチレン・1-オクテンランダム共重合体100重量部と、

三井石油化学工業(株)製の低密度ポリエチレン樹脂〔商品名：ミラソン-27、MFR (190℃、2.16 kg 荷重) : 2.0 g/10分、密度 : 0.918 g/cm³〕45重量部とを、ヘンシェルミキサーを用いて混合してドライブレンド物を調製した。

次いで、このドライブレンド物を180℃に設定した単軸押出機 (L/D = 27、30 mmφ) に供給し、軟質樹脂組成物のペレットを調製した。

得られた軟質樹脂組成物のペレットを下記条件で成形を行ない、物性試験用試験片を作製した。

(プレスシートの作製条件)

プレスシート寸法 : 200 mm × 200 mm × 2 mm 厚

金型温度 : 200 °C

プレス圧力 : 160 kg / cm²

プレス時間 : 10 分

加圧状態での冷却時間 : 5 分

冷却温度 : 20 °C

続いて、下記の方法により、軟質樹脂組成物の物性評価を行なった。

(1) MFR : ASTM D 1238 に準拠 (温度 190 °C、荷重 2.16 kg) して測定した。

(2) 捻り剛性 : 上記したプレスシートを用い、ASTM D 1043 に準拠して測定した。

(3) 引張特性 : 上記したプレスシートを用い、JIS K 7113-2 に準じて 100 % モデュラス、破断点応力、破断点伸びおよびヤング率を測定した。

結果を第 1 表に示す。

【比較例 1】

実施例 1 において、1-オクテンの代わりに 1-ブテンを使用し、重合圧力および重合温度をそれぞれ 20 kg / cm²・G、110 °C にした以外は、実施例 1 と同様にして重合を行ない、エチレン・1-ブテンランダム共重合体を得た。

得られた共重合体は、1-ブテン含量が 1.2 モル % であり、MFR (190 °C、2.16 kg 荷重) が 3.6 g / 10 分であり、密度が 0.886 g / cm³ であり、135 °C デカリン中で測定した極

限粘度 $[\eta]$ が 1.5 dl/g であり、ガラス転移温度(T_g)が -57°C であり、X線回折法により測定した結晶化度が 10% であり、GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が 2.2 であり、B値が 1.02 であり、 $g\eta'$ 値が 1.00 であった。

このエチレン・1ブテンランダム共重合体を用いて、実施例1と同様にして、ポリエチレン樹脂含有の軟質樹脂組成物を調製し、MFR、捻り剛性、 100% モデュラス、破断点応力、破断点伸びおよびヤング率を測定した。

結果を第1表に示す。

第 1 表

	単位	実施例 1	比較例 1
エチレン・ α -オレフィンラングム共重合体			
1-オクテン含量	モル%	10	—
1-ブテン含量	モル%	—	12
MFR	g/10分	4.7	3.6
密度	g/cm ³	0.885	0.886
極限粘度 [η]	dl/g	1.5	1.5
ガラス転移温度 (T _g)	℃	-58	-57
結晶化度	%	14	10
M _w /M _n	—	2.5	2.2
B 値	—	1.03	1.02
g η^* 値	—	1.00	1.00
軟質樹脂組成物の組成			
エチレン・ α -オレフィンラングム共重合体	重量部	100	100
ポリエチレン樹脂	重量部	45	45
軟質樹脂組成物の物性			
MFR (190℃)	g/10分	3.0	2.8
捻り剛性 (23℃)	kg/cm ²	170	170
100%モデュラス	kg/cm ²	60	61
引張破断点応力	kg/cm ²	380	300
引張破断点伸び	%	840	710
ヤング率	kg/cm ²	720	730

なお、以下の実施例および比較例においてフィルムの物性評価は、下記のようにして行なった。

(1) ヘイズ (曇り度)

ヘイズは、ASTM D 1003 に準拠して測定した。

(2) ブロッキング性

ブロッキング性は、ASTM D 1893 に準拠して測定した。

(3) 引張り特性

引張り特性であるフィルムの縦方向および横方向における破断点応力と破断点伸びは、ASTM D 638 に準拠して測定した。

(4) 引裂強度

引裂強度は、ASTM D 1922 に準拠して測定した。

(5) ヒートシール接着強度

フィルム同士を重ね合わせ、第3表に示す各温度において、 $2 \text{ kg} \cdot \text{cm}^2$ の圧力で1秒間、シールバーの幅5mmでヒートシールした後、放冷した。

次いで、各温度でヒートシールされたフィルムからそれぞれ15mm幅の試験片を切り取り、各試験片について、クロスヘッドスピード300mm/分でヒートシール部を剥離した際の剥離強度を測定し、この剥離強度をヒートシール接着強度とした。

【実施例2】

[エチレン・1-オクテンランダム共重合体の調製]

(触媒溶液の調製)

十分に窒素置換したガラス製フラスコにビス(1,3ジメチルシク

ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを0.5 mg 入れ、さらにメチルアミノキサンのトルエン溶液 (A1: 1.1 モル リットル) 1.57 ml、およびトルエン2.76 ml を添加することにより触媒溶液を得た。

(重合)

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン600 ml および1-オクテン400 ml を挿入し、系内の温度を80℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム1ミリモルおよび上記の調製した触媒溶液0.5 ml (Zrとして0.001ミリモル) をエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を4.0 Kg/cm²-G に保ち、90℃で30分間重合を行なった。少量のエタノールを系内にパージして重合を停止させた後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマーを大過剰のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させた。このポリマーを濾過により回収し、減圧下で一晩乾燥し、直鎖状のエチレン・1-オクテンランダム共重合体を得た。

このようにして得られた共重合体は、1-オクテン含量が10モル%であり、密度が0.885 g/cm³ であり、MFR (190℃、2.16 kg 荷重) が4.7 g/10分であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 [η] が1.5 dl/g であり、ガラス転移温度 (T_g) が-58℃であり、X線回折法により測定した結晶化度が14%であり、GPCより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が2.5であり、B値が1.03であり、g η^* 値が1.00であっ

た。

このエチレン・1-オクテンランダム共重合体の物性を併せて第2表に示す。

[ポリエチレン樹脂組成物の調製]

上記ペレット状のエチレン・1-オクテンランダム共重合体10重量部と、

線状低密度ポリエチレン[共重合成分モル比(エチレン 4 メチルペンテン 1) = 96.8 (モル%) 3.2 (モル%)、MFR (190℃、2.16 kg 荷重) : 2.1 g/10分、密度 : 0.920 g/cm³] 90重量部とを、ヘンシェルミキサーを用いて混合してドライブレンド物を調製した。

次いで、このドライブレンド物を180℃に設定した単軸押出機(L/D = 26、40 mmφ)に供給し、ポリエチレン樹脂組成物のペレットを調製した。

[フィルム加工]

このポリエチレン樹脂組成物から、40 mmφの単軸押出機を用いて、次の条件で空冷インフレーション成形を行ない、厚さ70 μmのフィルムを得た。

[成形条件]

スクリー : L/D = 25

ダイス : 75 mmφ (径)、1.2 mm (リップ幅)

エアリング : 1重スリットエアリング

押出量 : 220 g/分

ブロー比 : 2.0
成形温度 : 190℃
引取速度 : 7 m/分

このポリエチレン樹脂組成物の溶融物性およびフィルム物性を第3表に示す。

【実施例3】

実施例2において、エチレン・1オクテンランダム共重合体と線状低密度ポリエチレンの配合量をそれぞれ20重量部、80重量部とした以外は、実施例2と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製し、厚さ70μmのフィルムを得た。

このポリエチレン樹脂組成物の溶融物性およびフィルム物性を第3表に示す。

【比較例2】

実施例2において、重合時に1オクテンの代わりに1ブテンを使用し、重合圧力を20Kg/cm²-Gに、重合温度を110℃にした以外は、実施例2と同様にしてエチレン・1ブテンランダム共重合体を調製した。

このようにして得られた共重合体は、1ブテン含量が12モル%であり、密度が0.886g/cm³であり、MFR(190℃、2.16kg荷重)が3.6g/10分であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が1.5dl/gであり、ガラス転移温度(T_g)が-57℃であり、X線回折法により測定した結晶化度が10%であり、GPCより求めた分子量分布(M_w・M_n)が2.2であり、B値が1.02であり、gη^{*}値が1.00であっ

た。

このエチレン・1-ブテンランダム共重合体の物性を併せて第2表に示す。

以下、実施例2において、エチレン・1-オクテンランダム共重合体の代わりに上記エチレン・1-ブテンランダム共重合体を用いた以外は、実施例2と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製し、厚さ70 μ mのフィルムを得た。

このポリエチレン樹脂組成物の溶融物性およびフィルム物性を第3表に示す。

【比較例3】

比較例2において、エチレン・1-ブテンランダム共重合体と線状低密度ポリエチレンの配合量をそれぞれ20重量部、80重量部とした以外は、実施例2と同様にして、ポリエチレン樹脂組成物を調製し、厚さ70 μ mのフィルムを得た。

このポリエチレン樹脂組成物の溶融物性およびフィルム物性を第3表に示す。

第2表

	エチレン・1-オクテン ランダム共重合体	エチレン・1-ブテン ランダム共重合体
1-オクテン含量 [tN%]	10	--
1-ブテン含量 [tN%]	--	12
密度 [g/cm ³]	0.885	0.886
MFR [g/10分]	4.7	3.6
極限粘度 [η] [dl/g]	1.5	1.5
ガラス転移温度 [°C]	-58	-57
結晶化度 [%]	14	10
Mw/Mn	2.5	2.2
B 値	1.03	1.02
$g \eta^*$ 値	1.00	1.00

第3表

	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 3
樹脂組成 [重量部]				
エチレン-1-オクテン共重合体	10	20	—	—
エチレン-1-ブテン共重合体	—	—	10	20
LLDPE	90	80	90	80
フィルムの膜厚 [μm]	70	70	70	70
フィルムの物性				
ヘイズ [%]	17	17	16	17
ブロッキング性 [g/cm]	0.3	1.3	0.9	1.7
引張特性				
縦方向 破断点応力 [MPa]	41	41	40	39
破断点伸び [%]	730	760	720	750
横方向 破断点応力 [MPa]	38	43	33	40
破断点伸び [%]	750	790	700	730
引裂強度 [N/cm]				
縦方向	1610	1720	1310	1260
横方向	1820	1960	1500	1460
ヒートシール接着強度 [$\text{N}/15\text{mm}$]				
80℃	0.3	1.1	0.3	1.3
85℃	0.6	1.8	0.5	4.1
90℃	1.0	4.1	0.6	7.5
100℃	6.3	9.8	7.0	10.4
110℃	11.2	10.9	10.4	11.3
120℃	11.9	11.5	11.1	12.1
130℃	13.0	12.2	12.1	13.4
140℃	14.1	14.1	14.4	14.7
150℃	14.0	14.1	14.1	14.4

請求の範囲

1.

ポリエチレン樹脂(A)100重量部と

エチレンと炭素原子数6~20の α -オレフィンとからなる直鎖状のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)2~5000重量部と、

からなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A)が、

(a) MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16kg荷重)が0.1~200g/10分であり、

(b) 密度が0.901~0.970g/cm³であり、

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)が、

(a) 密度が0.870~0.900g/cm³であり、

(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3~3.0dl/gであり、

(c) ガラス転移温度(T_g)が-50℃以下であり、

(d) X線回折法により測定した結晶化度が40%未満であり、

(e) GPCより求めた分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であり、

(f) ¹³C-NMRスペクトルおよび下記の式から算出して求めたB値が、1.0~1.4であり、

(g) 上記(b)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が70モル%の直

鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{blank}$ との比 $[g\eta^* (= [\eta] / [\eta]_{blank})]$ が 0.95 を超える値である

ことを特徴とする樹脂組成物：

$$B = P_{OE} / (2 P_o \cdot P_E)$$

[式中、 P_E および P_o は、それぞれエチレン・ α オレフィンランダム共重合体中に含有される、エチレン成分のモル分率および α オレフィン成分のモル分率であり、

P_{OE} は、全ダイアド (dyad) 連鎖数に対するエチレン・ α オレフィン交互連鎖数の割合である。]

2.

ポリエチレン樹脂 (A- α) 100 重量部と

エチレンと炭素原子数 6 ~ 20 の α オレフィンとからなる直鎖状のエチレン・ α オレフィンランダム共重合体 (B- α) 50 ~ 5000 重量部と、

からなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂 (A- α) が、

(a) MFR (ASTM D 1238、190℃、2.16 kg 荷重) が 1 ~ 150 g / 10 分であり、

(b) 密度が 0.901 ~ 0.970 g / cm³ であり、

エチレン・ α オレフィンランダム共重合体 (B- α) が、

(a) 密度が 0.870 ~ 0.900 g / cm³ であり、

(b) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.3 ~

3.0 dl / g であり、

- (c) ガラス転移温度 (T_g) が -50°C 以下であり、
- (d) X線回折法により測定した結晶化度が 40% 未満であり、
- (e) GPCより求めた分子量分布 (M_w/M_n) が 3.0 以下であり、
- (f) ^{13}C -NMRスペクトルおよび上記の式から算出して求めた B 値が、 $1.0 \sim 1.4$ であり、
- (g) 上記(b)で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量(光散乱法による)であるエチレン含量が 70 モル%の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{linear}}$ との比 $[g\eta^* (= [\eta] / [\eta]_{\text{linear}})]$ が 0.95 を超える値である

ことを特徴とする軟質樹脂組成物。

3.

ポリエチレン樹脂(A- β)100重量部と

エチレンと炭素原子数 $6 \sim 20$ の α -オレフィンとからなるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- β)2~66重量部とからなる組成物であり、

ポリエチレン樹脂(A- β)が、

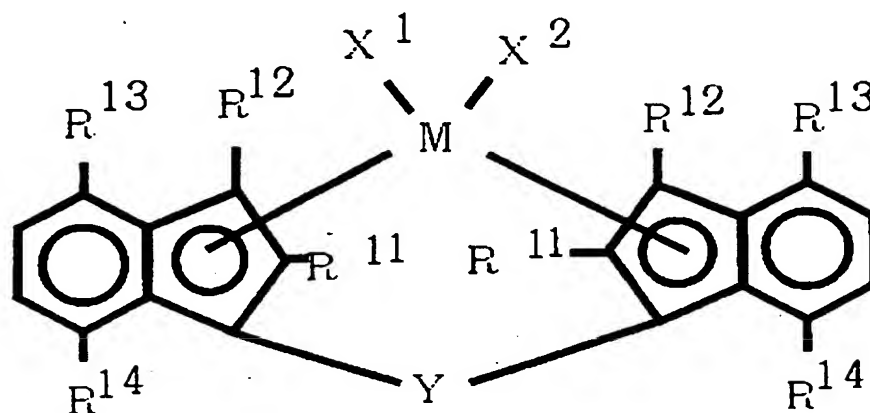
- (a) エチレンと炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンとからなる線状エチレン・ α -オレフィン共重合体であり、
- (b) 密度が $0.901 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ であり、
- (c) 190°C 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート(MFR)が、 $0.1 \sim 200 \text{ g/10分}$ であり、

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B- β)が、

- (a) 密度が $0.870 \sim 0.900 \text{ g/cm}^3$ であり、
- (b) 190°C 、 2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR) が、 $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ であり、
- (c) 135°C デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.3 \sim 3.0 \text{ dl/g}$ であり、
- (d) ガラス転移温度 (T_g) が -50°C 以下であり、
- (e) X線回折法により測定した結晶化度が 40% 未満であり、
- (f) GPC より求めた分子量分布 (M_w/M_n) が 3.0 以下であり、
- (g) ^{13}C -NMR スペクトルおよび上記の式から算出して求めた B 値が、 $1.0 \sim 1.4$ であり、
- (h) 上記 (c) で測定される極限粘度 $[\eta]$ と、これと同一重量平均分子量 (光散乱法による) であるエチレン含量が $70 \text{ モル}\%$ の直鎖エチレン・プロピレン共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{blank}}$ との比 $[g\eta^* (= [\eta] / [\eta]_{\text{blank}})]$ が 0.95 を超える値であることを特徴とするポリエチレン樹脂組成物。

4.

前記エチレン・ α オレフィンランダム共重合体が、下記式 [III] または [IV] で示されるメタロセン化合物を含むメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数 $6 \sim 20$ の α オレフィンとをランダム共重合させたエチレン・ α オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 ～ 3 の何れかに記載の樹脂組成物；



..... [III]

〔式〔III〕中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属であり、

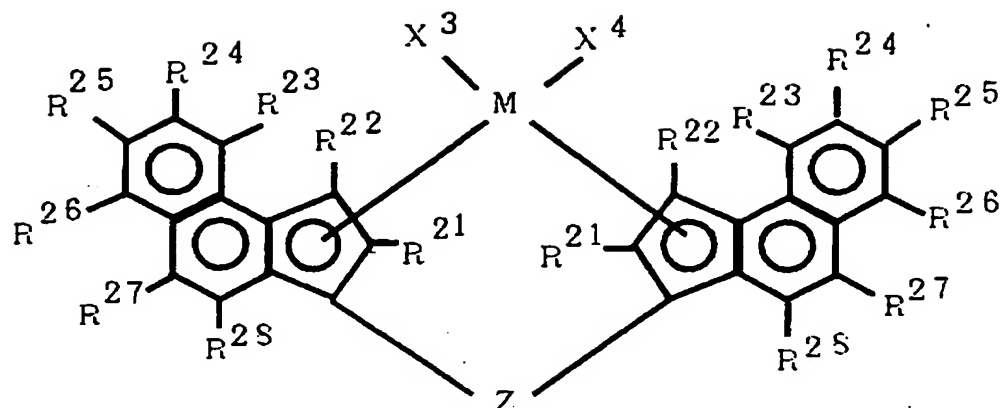
R¹¹およびR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、

R¹³およびR¹⁴は、それぞれ炭素原子数1～20のアルキル基であり、

X¹およびX²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基であり、

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁷-、-P(R⁷)-、-P(O)(R⁷)-、-BR⁷-または-AlR⁷-である。（ただし、R⁷は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。）〕、

106



. . . . [IV]

[式 [IV] 中、Mは、周期律表第IVB族の遷移金属であり、

R^{21} は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基または $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-SiR_3$ または $-PR_2$ 基（Rは、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基）であり、

$R^{22} \sim R^{28}$ は、上記の R^{21} と同様であるか、あるいは隣接する $R^{22} \sim R^{28}$ がそれらの結合する原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成していてもよく、

X^3 および X^4 は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、OH基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、炭素原子数8～40のアリ

6.

上記フィルムは、インフレーション法で成形されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載のフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L23/04, 23/08, 23/16, C08J5/18 // C08F4/642,
C08F210/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L23/00-23/36, C08J5/18, C08F4/42-4/82, C08F210/00-210/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 8-3384, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), January 9, 1996 (09. 01. 96), Claim (Family: none)	1 - 6
A	JP, 5-331324, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), December 14, 1993 (14. 12. 93), Claim (Family: none)	1 - 6
A	JP, 61-241340, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), October 27, 1986 (27. 10. 86), Claim (Family: none)	1 - 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 2, 1996 (02. 12. 96)

Date of mailing of the international search report

December 10, 1996 (10. 12. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C 08 L 23/04, 23/08, 23/16, C 08 J 5/18//
C 08 F 4/642, C 08 F 210/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C 08 L 23/00-23/36, C 08 J 5/18, C 08 F 4/42-4/82,
C 08 F 210/00-210/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	J P, 8-3384, A (住友化学工業株式会社) 9. 1月. 1996 (09. 01. 96), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-6
A	J P, 5-331324, A (出光興産株式会社) 14. 12月. 1993 (14. 12. 93), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-6
A	J P, 61-241340, A (三井石油化学工業株式会社) 27. 10月. 1986 (27. 10. 86), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02. 12. 96

国際調査報告の発送日 10.12.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4 J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3457